

HÖHERE HOMOLOGE DES BENZOLS
Valenzisomere σ/π -Hexahomobenzole
Vorstufen für ein Trishomotropyliumkation

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Volker Wessely
aus Schleswig

1978

HÖHERE HOMOLOGE DES BENZOLS
Valenzisomere σ/π -Hexahomobenzole
Vorstufen für ein Trishomotropyliumkation

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.



vorgelegt von
Volker Wessely
aus Schleswig

1978

Dekan:	Professor Dr. R. Rimpler
Leiter der Arbeit:	Professor Dr. H. Prinzbach
Referent:	Professor Dr. H. Prinzbach
Korreferent:	

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

11. MAI 1978



Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Prinzbach danke ich sehr herzlich für die stete Förderung und die Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Fritz von der Ciba-Geigy AG, Basel, danke ich für zahlreiche Kernresonanzspektren und für Hilfen bei deren Interpretation.

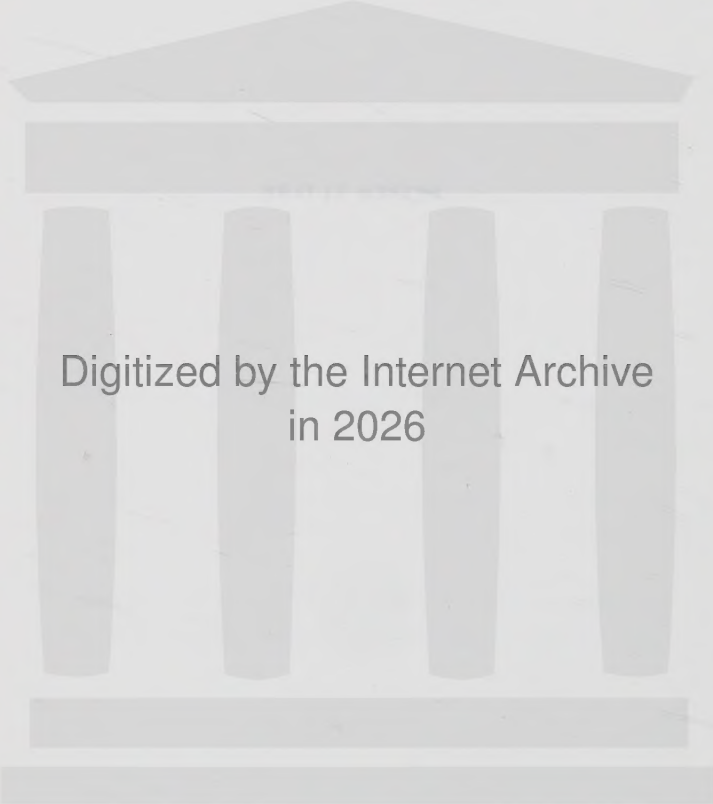
Ferner gilt mein Dank allen Kollegen, die mir durch Diskussionen und Anregungen bei der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben.

Teile dieser Arbeit erschienen in folgenden Veröffentlichungen:

H. PRINZBACH, V. WESSELY und H. FRITZ, Tetrahedron Lett. 1976, 2765.

H. PRINZBACH, H.-P. BÖHM, S. KAGABU, V. WESSELY und
H. VERA RIVERA, Tetrahedron Lett. 1978, im Druck.

MEINEN ELTERN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0010

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	8
2.1. Cycloadditionen des Trioxacyclononatriens <u>12</u>	8
2.2. Höhere Homologe des Benzols	14
2.2.1. Cyclopropanierung des Triens <u>12</u>	14
2.2.1.1. Monoaddukt <u>25</u>	17
2.2.1.2. Bisaddukte <u>26</u> und <u>27</u>	18
2.2.1.3. Trisaddukte <u>28</u> und <u>29</u>	20
2.2.1.4. Hochfeldspektren (360 MHz)	22
2.2.1.5. Konformationen	25
2.2.2. Epoxidierung des Cyclonona-1,4,7-triens <u>13</u>	33
2.2.2.1. Struktur der Epoxide <u>45</u> , <u>46</u> und <u>47</u> und Anisotropieeffekte im ^1H -NMR-Spektrum	34
2.2.3. Weitere Heterocyclopropanderivate von <u>13</u>	42
2.2.4. Thermische Umlagerungen von Polyhomobenzolen	48
2.2.4.1. Einführung	48
2.2.4.2. Thermolyse der Hexahomobenzole	51
2.2.5. Diskussion	54
2.3. Halogencarbenaddukte des Triens <u>12</u> als potentielle Vorstufen eines Trishomotropyliumkations	56
2.3.1. Einführung	56
2.3.2. Dihalogencarbenaddukte des Triens <u>12</u>	59
2.3.3. Thermische Umlagerung der Dihalogencarbenaddukte	64
2.3.3.1. Einführung	64

2.3.3.2.	Thermolyse der Monoaddukte <u>92</u> und <u>93</u>	65
2.3.3.3.	Umlagerungsmechanismus	66
2.3.3.4.	Struktur der Thermolyseprodukte	68
2.3.3.5.	Thermolyse des Bisaddukts <u>100</u>	74
2.3.4.	Weitere Carbenaddukte des Triens <u>12</u>	77
2.4.	Diskussion und Ausblick	85
2.5.	Exkurs: Versuche zur Synthese eines cis-Tetracyclo[6,1,0,0 ^{2,4} ,0 ^{5,7}] nonans (cis-Tris-σ-homobenzol)	94
2.5.1.	Einführung	94
2.5.2.	Cyclopropanierung des cis-Bis-σ-homobenzols <u>179</u>	96
3.	Zusammenfassung	105
4.	Experimenteller Teil	109
5.	Literaturverzeichnis	147
6.	Anhang: Röntgenstrukturanalyse des Triepoxids <u>47</u>	161

1. Einleitung und Problemstellung

Dem von WINSTEIN eingeführten Begriff der Homoaromatizität (1) liegt die Hypothese zugrunde, daß auch in geeigneten Systemen mit unterbrochener Konjugation eine dem aromatischen Zustand qualitativ gleichwertige cyclische Delokalisierung der Elektronen möglich sei.

Inzwischen wurde eine große Anzahl cyclisch homokonjugierter Verbindungen synthetisiert, und es stellt sich das Problem ihrer Klassifizierung in Homoaromaten und Nicht-Homoaromaten. Damit ergibt sich jedoch zwangsläufig die Notwendigkeit, geeignete Kriterien für den aromatischen Zustand an sich zu definieren, und ein Großteil der Problematik des Konzepts der Homoaromatizität ist auf die damit verbundenen Schwierigkeiten zurückzuführen (2).

Das vom Chemiker heute am häufigsten anerkannte typische Merkmal von Aromaten ist der Diatropieeffekt im Kernresonanzexperiment (3). An diesem Kriterium gemessen erfährt das Kon-

2π:



1(4)



2(5)



3(6)

6π:



4(7)



5(8)



6(9)

10π:



7(10)



8(11)

zept der Homoaromatizität zwar eine Einschränkung auf ionische Verbindungen, wie z.B. die $(4n+2)\pi$ -Systeme 1 bis 8, andererseits hat es hier aber auch seine bedeutendsten Erfolge zu verzeichnen (12), da diese Verbindungen unter bestimmten Voraussetzungen genügend stabil sind, um spektroskopisch untersucht und charakterisiert werden zu können.

Zumindest in quantitativer Hinsicht anders stellt sich die Situation bei den neutralen Homoaromaten dar, besonders signifikant in der Reihe der Homobenzolderivate. Von der Art der unten angeführten Systeme ist inzwischen eine große Anzahl bekannt; dabei spannt sich der Bogen von den mehr oder weniger substituierten Carbocyclen bis zu solchen mit mehreren Heteroatomen und zu überbrückten Derivaten.



Mono-



Bis-
 π -Homobenzol



Tris-



Mono-



Bis-
 σ -Homobenzol



Tris-

Schema 1:

In keiner dieser Verbindungen ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein dem Stammkörper Benzol vergleichbarer, eindeutiger diamagnetischer Ringstromeffekt zu beobachten; zwar konnten mit Hilfe der sehr empfindlichen Photoelektronenspektroskopie hier

Wechselwirkungen festgestellt werden (13), die daraus abgeleitete Resonanzstabilisierung ist jedoch vernachlässigbar gering (14)⁺.

Dessen ungeachtet erwies sich diese Verbindungsklasse in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften als so bemerkenswert, daß schon 1969 (15) sehr intensive Untersuchungen auf diesem Gebiet einsetzten und noch andauern. Hier muß in erster Linie die gegenseitige Umwandelbarkeit von cis- σ - und π -Homobenzolen angeführt werden, die eine typische Reaktion in diesen Systemen darstellt.

Im Rahmen der Monohomobenzole sind dies die Gleichgewichte Norcaradien $\rightleftharpoons$ Tropiliden (16), Benzoloxid $\rightleftharpoons$ Oxepin (17) und Benzolimin $\rightleftharpoons$ Azepin (18), deren Lage und Substituentenabhängigkeit eingehend studiert wurden.

Ein weitgehend auf Seiten des π -Isomeren liegendes Gleichgewicht beobachtet man auch im System cis-Benzoldioxid $\rightleftharpoons$ Di-oxocin (19) und beim kürzlich synthetisierten carbocyclischen Analogon (20), sowie bei einigen Monooxaderivaten (21). Die bisher bekannten cis-Bis- σ -homobenzole mit einem (21) bzw. zwei (22) Aziridinen sind bei der $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Isomerisierung thermodynamisch stark benachteiligt, ein Gleichgewicht zwischen den σ - und π -Isomeren ist nicht nachweisbar. Das Benzoldisulfid fragmentiert zu Benzol und Schwefel (23).

Die Synthese und Chemie der σ -Trishomobenzole war Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen in unserem Arbeitskreis, wobei in den letzten Jahren die Einführung von Heteroatomen in diese Tetracyclen im Vordergrund stand (24). So sind inzwischen die all cis-Verbindungen mit X=O (25), S (26), NR (27) (vgl. Schema 1) und gemischten Substituenten (28) zugänglich geworden, die mit einigen Ausnahmen (X=S, NH) bei thermischer

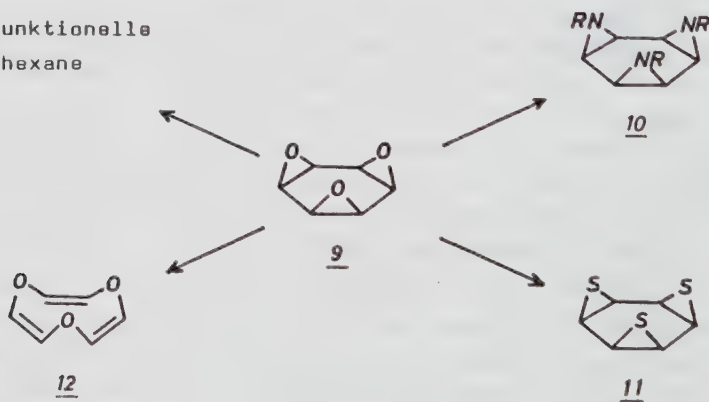
⁺Nach Rechnungen von AIHARA (14) ergibt sich für die elektronische Stabilisierung des Cyclonona-1,4,7-triens 13 maximal 3-4% der Resonanzenergie des Benzols.

Aktivierung in irreversibler Reaktion die entsprechenden Cyclononatriene ergeben.

Im Gegensatz dazu erwies es sich als unmöglich, bei den bisher bekannten trans-Hetero-tris- σ -homobenzolen (29) eine $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zu erreichen. Dieses von uns auf stereoelektronische Faktoren (vgl. Kap. 2.5.) zurückgeführte Verhalten unterstützt die mechanistische Vorstellung, daß die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlung der cis-Isomeren als konzertierter Prozeß zu deuten ist (28 a).

Dem cis-Trioxa-tris- σ -homobenzol 9 kommt eine zentrale Stellung zu. Seine relativ gute präparative Zugänglichkeit ermöglichte eigentlich erst den Einstieg in die Chemie der anderen Heterotrishomobenzole.

polyfunktionelle
Cyclohexane



Daneben erwies es sich als hervorragendes Synthons für polyfunktionelle Cyclohexane vom Inosittyp, die unter anderem als Naturstoffbausteine von großer Bedeutung sind (30). Nicht zuletzt erlaubt die thermische $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung den Zugang zum hochsymmetrischen 2,5,8-Trioxacyclonona-1,4,7-trien 12, dessen Folgechemie Gegenstand dieser Arbeit sein wird.

Die relativ niedrigen Aktivierungsenergien, die dieser Sechselektronenprozeß benötigt, weisen darauf hin, daß es sich hier um einen symmetrieerlaubten (31), konzertierten Prozeß handelt, der als $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversion zu klassifizieren ist. Die hier implizierte Anwendung des Aromatizitätskonzepts auf Übergangszustände findet eine ebenfalls nur formale (32) Parallele im Evans-Prinzip (33) der Diels-Alder-Reaktion und anderer Cycloadditionen.

Neben dem nur in ausreichend stabilen Verbindungen meßbaren Ringstromeffekt wurden als weitere Kriterien zum Nachweis von homoaromatischen Ionen hauptsächlich kinetische Parameter herangezogen (12), doch lassen sich mit diesen Argumenten grundsätzlich schnelle Gleichgewichte zwischen klassischen Ionen als Ursache nicht ausschließen (34).

Inzwischen ist das ursprüngliche Konzept von WINSTEIN in theoretischer Hinsicht vielfach modifiziert bzw. ergänzt worden (35). Die Grundidee jedoch, nämlich die Formulierung der homokonjugativen Bindung als "offenes" Cyclopropan (1), bleibt weitgehend unangetastet und bildet die Grundlage für die kürzlich publizierten quantitativen Modelle zur Berechnung der Delokalisierungsenergien in Homoaromaten (36,37). Sieht man jedoch von den schon erwähnten ionischen Verbindungen ab, muß man den Begriff Homoaromat⁺ in erster Linie verstehen im Sinne von "homologisierter Aromat", wobei mit fortschreitender Homologisierung die Charakteristika des Stammeromaten verloren gehen.

⁺Zur Nomenklatur muß bemerkt werden, daß das Präfix "Homo-" hier und im folgenden den Einschub eines zusätzlichen sp^3 -Zentrums zwischen zwei Doppelbindungen (π -Homo-) bzw. den Ersatz einer Doppelbindung durch eine Cyclopropylgruppierung (σ -Homo-) bedeuten soll.

Die Intention dieser Arbeit war, Systeme zu synthetisieren, anhand derer sich in experimenteller Hinsicht die Grenzen und damit die Anwendbarkeit des Konzepts der Homoaromati- zität aufzeigen lassen. Im Rahmen der neutralen Homobenzole stellt sich somit die Frage, ob der für die Isomerisierung der niederen Homologen (vgl. Schema 1) postulierte homoaro- matische Sechselektronenübergangszustand auch für die höhe- ren Homologen eine energetisch günstige Situation darstellt.



Mono-



Bis-



Tris-



Tetra-



Penta-
homobenzol



Hexa-

Bei den ionischen 6π -Homoaromaten liegt die Grenze für eine elektronische Stabilisierung möglicherweise bei den Bishomo- tropylumkationen, bei denen ein Ringstromeffekt noch nach- weisbar ist (9). Ein Trishomotropylumkation konnte bisher nicht nachgewiesen werden.



Mono-



Bis-



Tris-

homotropylumkation

- Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend vom Cyclononatrien 12
- a) durch Cyclopropanierung höhere (Tetra-, Penta-, Hexa-) Homologe des Benzols zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Umlagerungstendenz bei thermischer Belastung zu untersuchen;
 - b) durch Addition von geeigneten Halogencarbenen zu Vorstufen des potentiell aromatischen Trishomotropyliumkations zu gelangen.

Daneben wird noch kurz auf Versuche zur Synthese eines Derivats des bisher unbekannten, nicht überbrückten, carbocyclischen cis-Tris- σ -homobenzols eingegangen.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Cycloadditionen des Trioxacyclononatriens 12

Das Benzoltrioxid 9 ist von den bekannten cis-Tris- σ -homobenzolen dasjenige mit der höchsten für die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung benötigten Aktivierungsenergie von 42.2 ± 1.4 kcal/mol (38). Die effektivste Methode zur Darstellung von 12 ist die Gasphasenpyrolyse von 9, die bei 550°C praktisch quantitativ verläuft (95% nach Destillation). Man erhält ein farbloses, zur Polymerisation neigendes Öl, das bei ca. -30°C fest wird.

Einen für die Reaktivität dieser hochsymmetrischen Verbindung wichtigen Aspekt berührt die Frage nach der bevorzugten Konformation. Für das carbocyclische Analogon 13 ist dies nach $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen (39) die Krone 13a, deren wahrscheinlich über den Sattel⁺ (40) verlaufender Inversionsprozeß ($T_{\text{coal.}} = 37^\circ\text{C}$) bei -40°C eingefroren werden kann. Offensichtlich ist die sterische Kompression der nach innen, zum Zentrum der Krone weisenden Protonen in 13a nicht so schwerwiegend wie die van der Waals-Wechselwirkungen in 13b.



⁺Die wiederum zu einem Sattel führende Inversion nur eines sp^3 -Zentrums in 13b bedingt die hohe Flexibilität dieser Konformation,,die nicht vorhandene Symmetrie wird durch ein schnelles Gleichgewicht zwischen sechs isoenergetischen Konformeren vorgetäuscht (vgl. Kap. 2.2.1.5.).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Triens 9 zeigen jeweils nur ein Signal bei $\tau = 4.30$ bzw. $\delta = 132.9$, die Spektren sind bis -100°C temperaturunabhängig, was jedoch keine Entscheidung zuläßt zwischen einer Krone mit dreizähliger Symmetrie und einer diese Symmetrie vortäuschenden mobilen Sattelkonformation. Die erhöhte Flexibilität bei Ersatz von Methylengruppen durch Sauerstoff ist ein bekanntes Phänomen (41); als Beispiele seien die drastische Absenkung der Koaleszenztemperatur um über 200°C beim Übergang vom dreifach benzoannelierten Cyclononatrien 14 zum entsprechenden Oxaderivat 15 angeführt (42) und die hohe Flexibilität von substituierten Derivaten des Oxacyclonona-1,4,7-triens 16 (43).



14



15



16

$T_{\text{coal}} (^\circ\text{C}): >150$

-81

Die chemischen Eigenschaften von Enoläthern werden hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt (44):

- durch die vergleichsweise hohe Elektronendichte der olefinischen Doppelbindung;
- durch die Polarisierung im Grundzustand.

Diese Effekte kommen nicht zuletzt in den ^1H - (45) und ^{13}C -NMR-Daten (46) zum Ausdruck.

Als elektronenreiche Olefine reagieren sie im allgemeinen leicht mit elektrophilen Halogen- und Cyanolefinen (47) und mit Ketenen (48), wobei sowohl polare Zwischenverbindungen als auch einstufige Mehrzentrenprozesse diskutiert werden. Auch mit Acetylderivaten gehen Enoläther sowohl thermische (49) als auch photochemische (50) Cycloadditionen ein, mit Dehydrobenzol entstehen Benzocyclobutene (51).

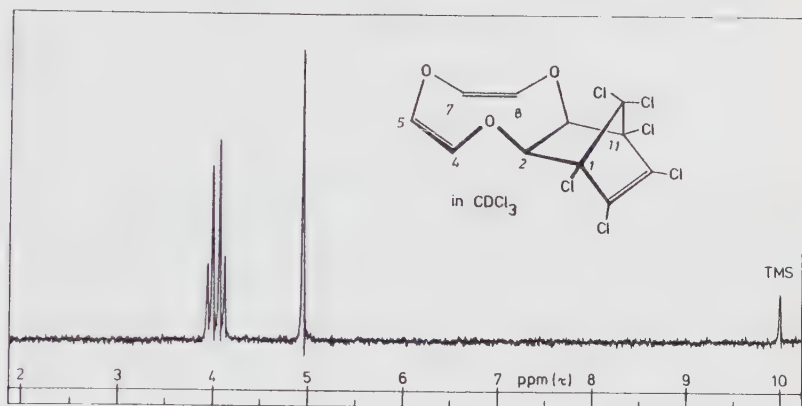


Abb 1: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 19

$\tau = 3.97$ AB, 4(8)-H oder 5(7)-H
 $= 4.08$ AB, 5(7)-H oder 4(8)-H $J_{4,5} = J_{7,8} = 3.0 \text{ Hz}$
 $= 4.95$ s, 2(10)-H

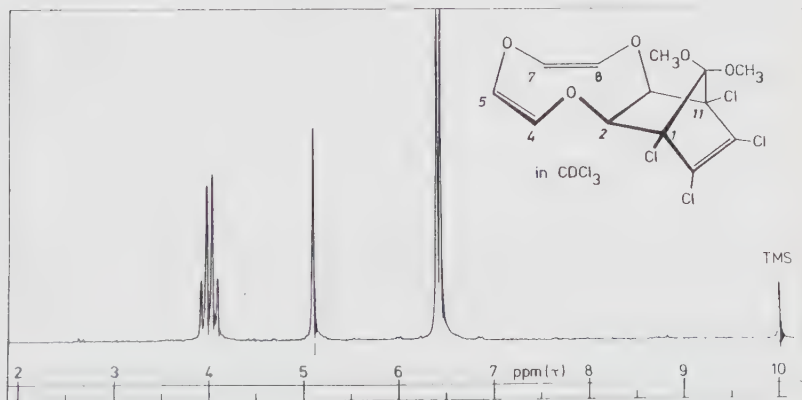
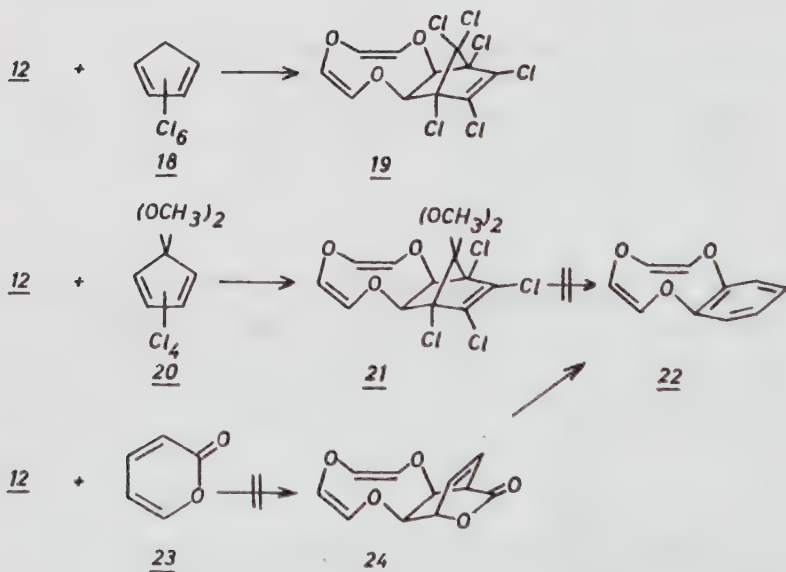


Abb. 2: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 21

$\tau = 3.95$	<u>AB</u> , 4(8)-H oder 5(7)-H	
$= 4.07$	<u>AB</u> , 5(7)-H oder 4(8)-H	
$= 5.08$	s, 2(10)-H	$J_{4,5} = J_{7,8} = 3.5 \text{ Hz}$
$= 6.39$	s, OCH_3	
$= 6.44$	s, OCH_3	

Die Addition des Ketals 20 führt unter analogen Bedingungen zu sehr komplexen Produktgemischen, die nicht weiter untersucht wurden. Das daraus durch Kristallisation aus Äther abtrennbare Hauptprodukt 21 (Ausbeute: 75%), dessen Struktur eindeutig durch das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) belegt wird, ist als potentielle Vorstufe für das Benzocyclononatrien 22 von Interesse.



Wegen der Schwierigkeiten bei der reduktiven Enthalogenie- rung mit Alkalimetall in t-Butanol (partielle Hydrierung

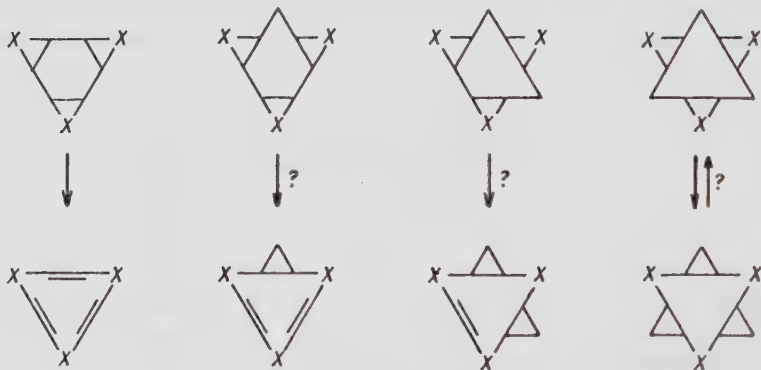
der olefinischen Doppelbindungen) und der sauren Entketalisierung (Spaltung des Endioläthers) wurde auf weitere Untersuchungen in dieser Richtung verzichtet.

Ein Alternativweg zu 22, nämlich Addition von α -Pyron 23 zu 24 und anschließende CO_2 -Eliminierung, scheiterte an der Trägheit der Reaktionspartner. 24 stdg. Erhitzen der Reaktanden in Acetonitril unter Rückfluß und in Substanz in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 160°C erbrachte keine Addition, noch höhere thermische Belastung führte zur Verharzung.

2.2. Höhere Homologe des Benzols

2.2.1. Cyclopropanierung des Triens 12

Die Motivation für eine weitere Homologisierung der Tris-homobenzole ergab sich aus der Frage nach den Auswirkungen der im Schema 2 verdeutlichten systematischen strukturellen Variation auf die Möglichkeit zur Elektronendelokalisation im Übergangszustand.

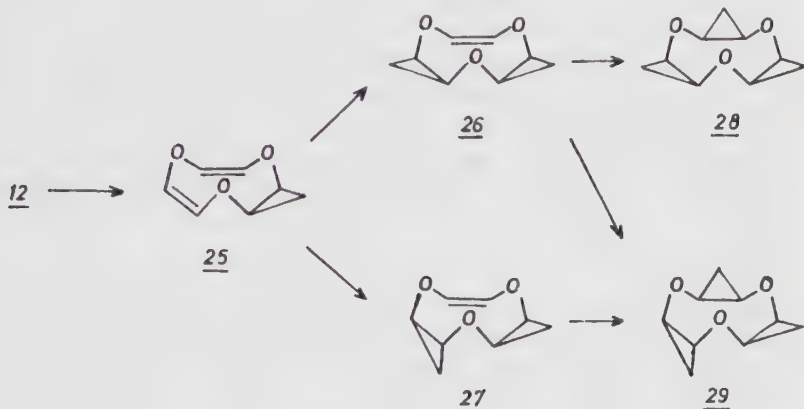


Schema 2

Auf die bisher bekannten, teils in unserem Arbeitskreis synthetisierten Polyhomobenzole wird im Kap. 2.2.4. näher eingegangen.

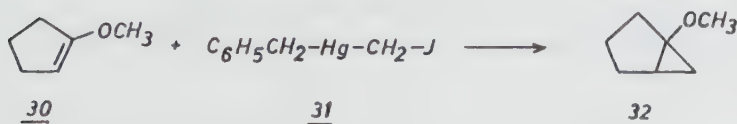
Bei der Cyclopropanierung des Triens 12 sind prinzipiell die fünf Addukte 25 bis 29 denkbar. Nachdem erste Versuche mit ätherischer Diazomethanlösung und nach der Simmons-Smith-Methode (57) fehlschlagen, brachte die Umsetzung mit überschüssigem Benzylmercurio-jodo-methan 31 einen ersten Teilerfolg. In geringen Ausbeuten konnte das exo,exo,endo-Trisaddukt 29 isoliert werden. In präparativer Hinsicht

erwies sich diese Methode (58) jedoch als sehr unbefriedigend, da die Reaktion erst zwischen 90 und 100°C mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft, mithin in einem Temperaturbereich, in dem schon merkliche Zersetzung des Carbenoids auftritt. Die daraus resultierende Komplexität des



Reaktionsgemischs verhinderte die Isolierung der übrigen Cyclopropanierungsprodukte. Auffällig ist die Stereospezifität der Addition, die all exo-Addukte 26 und 28 sind nicht nachweisbar, obwohl kein Zweifel an der thermischen Stabilität unter den Reaktionsbedingungen bestehen kann.

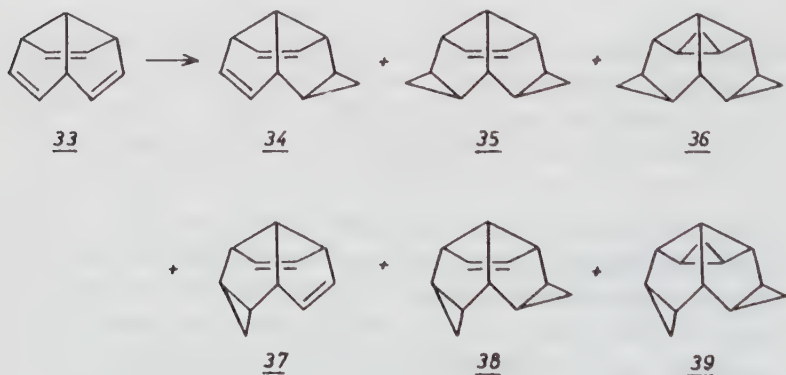
Dieses Ergebnis ist insofern Überraschend und unterstreicht die Sonderstellung des symmetrischen Endioläthers 12 im Vergleich zu monosubstituierten Enoläthern, wenn es an der Tatsache gemessen wird, daß die Reaktivität der Doppelbindung gegenüber dem Quecksilbercarbenoid mit steigender Nucleophilie zunimmt. So läßt sich 30 schon bei 50°C innerhalb von 30 min in hoher Ausbeute zu 32 cyclopropanieren (58).



Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von 12 ($\delta = 132.9$ ppm) mit den Werten von Methylvinyläther (59) ($\delta = 84.4$ ppm für das β -C-Atom) zeigt jedoch, daß mit der Polarisierung der Enol-ätherdoppelbindung auch die Nucleophilie in erheblichem Maße zunimmt.

Eine Chance zur Synthese auch der all exo-Addukte 26 und 28 sollte bei der Umsetzung von 12 nach der Gaspar-Roth-Methode (60) bestehen, bei der das mittels eines N_2 -Stroms gasförmig ins Reaktionsgefäß eingeleitete Diazomethan mit Kupfer (I)-Salzen zersetzt wird. Obwohl über die Natur des dabei entstehenden Carbenoids noch weitgehende Unklarheit besteht (61), besitzt es im Vergleich mit anderen zur Cyclopropanierung verwendeten, sterisch anspruchsvolleren Carbenoiden eine bedeutend geringere Stereoselektivität (62).

Ein interessantes Beispiel dafür aus jüngerer Zeit bietet die Homologisierung des Triquinacens 33 (63), bei der die Polycyclen 34 bis 39 entstehen.



Der bevorzugte exo-Angriff des Carbenoids wird beim Übergang von der Simmons-Smith- zur Gaspar-Roth-Methode deutlich zugunsten des endo-Angriffs zurückgedrängt. Bemerkenswert ist

weiterhin, daß bei der Cyclopropanierung dieses konformativ fixierten Triens keine Produkte mit mehr als einem endo-Dreiring gebildet werden, was auf die massive sterische Kompression der trans-ständigen Dreiringmethylenprotonen zurückgeführt werden muß.

In der Tat erhält man nach der Cyclopropanierung unter Kupfer (I)-Katalyse mit einem ca. 40 fachen molaren Überschuß an N-Nitroso-N-methyl-harnstoff ein Gemisch der Addukte 25 bis 29, wobei die all exo-Verbindungen 26 und 28 in nur geringen Ausbeuten (3 bis 5%) anfallen. Die Auftrennung des Gemischs erfolgt mit Hilfe kombinierter chromatographischer Methoden.

2.2.1.1. Monoaddukt 25

Das 2,5,8-Trioxa-bicyclo [7,1,0] deca-3,6-dien 25, ein farbloses Öl, läßt sich durch Ausfrieren aus Pentan bei -70°C in reiner Form erhalten. Die Symmetrie (C_s) zeigt sich sowohl im ^1H - (Abb. 3) als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum mit vier Signalen. Für die olefinischen Protonen ergibt sich ein AB-Quartett, das A_2XY -System der Cyclopropylgruppe läßt sich im 360 MHz-Spektrum nach 1. Ordnung auswerten (vgl. Kap. 2.2.1.4).

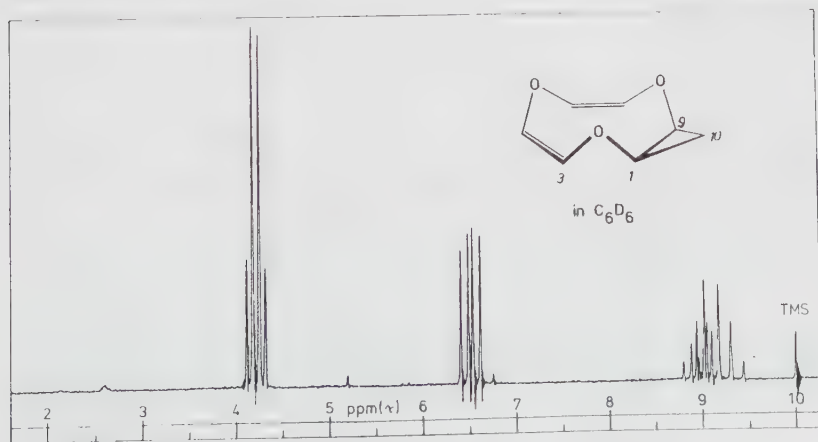


Abb 3: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 25 (360 MHz: Kap. 2.2.1.4.)

= 4.18	<u>AB</u> , 3(7)-H oder 4(6)-H	
= 4.28	<u>AB</u> , 4(6)-H oder 3(7)-H	
= 6.37-6.63	m, 1(9)-H	$J_{3,4} = J_{6,7} = 3.9 \text{ Hz}$
= 8.80-9.48	m, 10a(10s)-H	

2.2.1.2. Bisaddukte 26 und 27

Die beiden isomeren 2,5,9-Trioxa-tricyclo[8,1,0,0^{6,8}] undec-3-ene 26 und 27 lassen sich ebenfalls durch Ausfrieren aus Pentan in Form farbloser, niedrig schmelzender Kristalle isolieren und reinigen. Das auffallendste Merkmal der Kernresonanzspektren (Abb. 4 und 5) ist die Tatsache, daß sie für beide Bisaddukte eine Symmetrieebene dokumentieren. Abgesehen von der jeweils durch Singulettis belegten Äquivalenz der olefinischen Protonen, die auch eine zufällige sein könnte, tritt dies eindeutig hervor in den ¹³C-NMR-Spektren, die für beide Verbindungen bei 30°C jeweils vier Signale aufweisen.

Damit ergibt sich zwangsläufig die Konsequenz einer flexiblen Konformation zumindest für das exo,endo-Addukt 27, die auch durch die auftretenden Linienverbreiterungen in den NMR-Spektren belegt wird. Dieser Prozeß kann formal beschrieben werden als vollständige Inversion der Krone, wobei der endoständige Dreiring die exo-Position einnimmt und vice versa, so daß ein Gemisch der enantiomeren Konformationen 27a und 27b vorliegt (vgl. jedoch Kap. 2.2.1.5.).



Eine weitere Folge dieses C_s-Symmetrie vortäuschenden dynamischen Prozesses ist die Tatsache, das allein aufgrund der

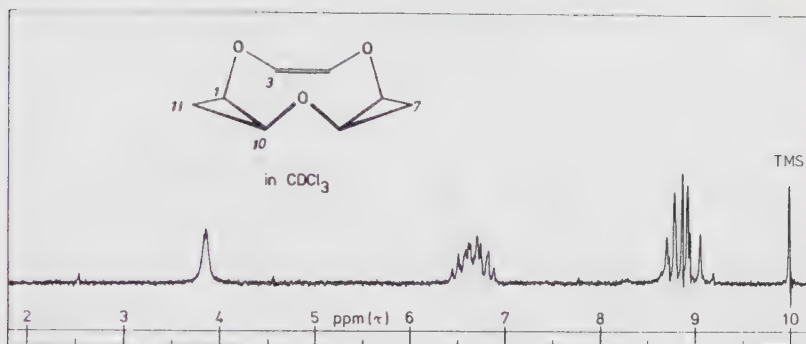


Abb. 4: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 26

$\tau = 3.89$	breites s, 3(4)-H
$= 6.43-6.97$	m, 1(6,8,10)-H
$= 8.68-9.25$	m, 7a(7s,11a,11s)-H

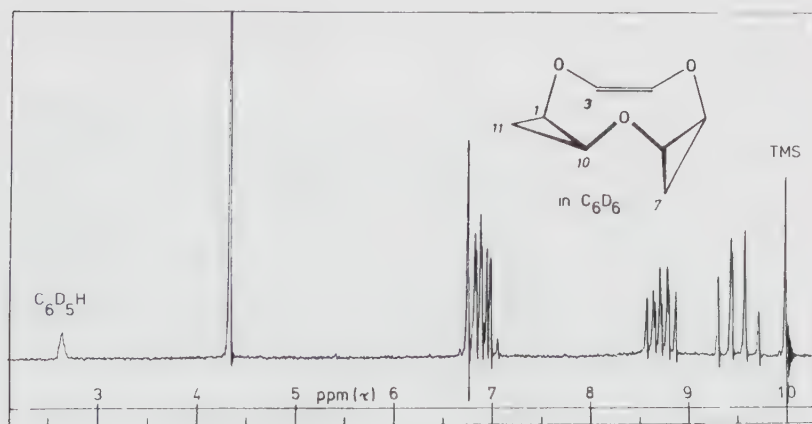


Abb. 5: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 27

$\tau = 4.33$	s, 3(4)-H	$\tau = 8.56-8.90$	m, 7a(11a)-H
$= 6.69-7.07$	m, 1(6,8,10)-H	$= 9.30-9.75$	m, 7s(11s)-H

NMR-Daten keine Unterscheidung der beiden Bisaddukte möglich ist, obwohl bei der beobachteten Präferenz für die exo,endo-Produkte schon die Ausbeuterelation (ca. 6:1 zugunsten von 27) einen wichtigen Hinweis für die Zuordnung bietet.

Eine elegante Möglichkeit zur zweifelsfreien Identifizierung besteht in der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren in chiraler Umgebung. Prinzipiell sollte das Gemisch der beiden enantiomeren Konformeren von 27 die Spektren zweier diastereomerer Solvatationskomplexe zeigen, während im Falle von 26 die Komplexierung mit einem chiralen Shiftreagenz zu einem Enantiomerengemisch führen sollte. Wegen der komplexen Multipletts der Cyclopropanprotonen treten die charakteristischen Unterschiede in den ^1H -NMR-Spektren der Solvatationskomplexe von 26 und 27 am deutlichsten im Bereich der olefinischen Protonen hervor. Diese sind im exo,endo-Isomeren 27 enantiotop und bleiben somit nach der Komplexierung äquivalent, was zu zwei Singulets Anlaß gibt. Die diastereotopen olefinischen Protonen des all exo-Produkts 26 werden hingegen im Solvatationskomplex anisochron und geben ein AB-System.

Die vermutete Zuordnung läßt sich mit Hilfe des paramagnetischen, chiralen Verschiebungsreagenzes Tris [3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-d-camphorato]europium im Falle von 27 bestätigen, das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets im Olefinbereich. Die Aufnahme des Spektrums von 26 unter identischen Bedingungen bei Raumtemperatur scheitert an zu großer Linienbreite der Signale, die die Aufspaltung zum AB-Quartett überlagert, und bei tiefer Temperatur an der Schwerlöslichkeit des Shiftreagenzes.

2.2.1.3. Trisaddukte 28 und 29

Das nach der Säulenchromatographie anfallende Gemisch der beiden 2,6,10-Trioxa-tetracyclo [9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}] dodecane 28 und 29 läßt sich gaschromatographisch in die Einzelkompo-

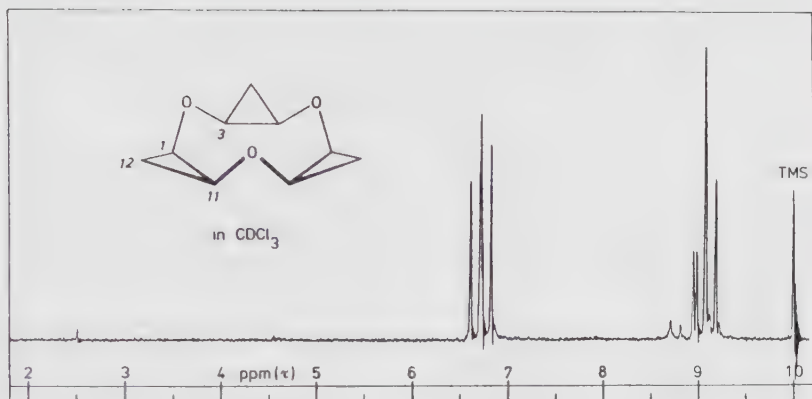


Abb 6: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 28⁺

$\tau = 6.59-6.93 \text{ m, } 1(3,5,7,9,11)\text{-H}$
 $= 8.93-9.26 \text{ m, } 4a(4s,8a,8s,12a,12s)\text{-H}$

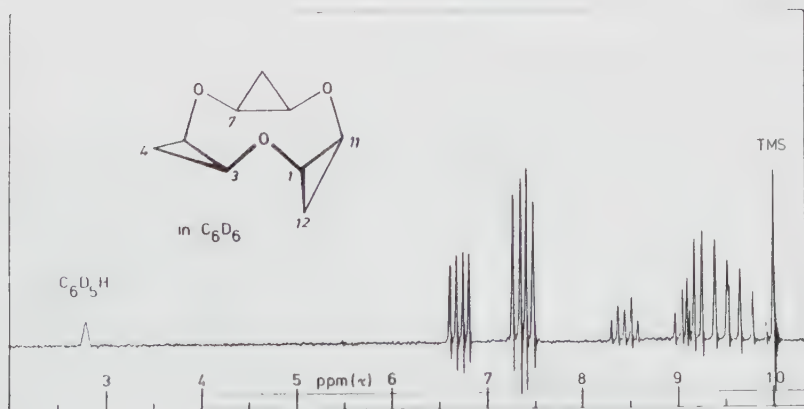


Abb 7: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 29⁺

⁺Für 360 MHz ^1H -NMR-Spektren siehe Kap. 2.2.1.4.

τ = 6.60-6.85	m, 1(11)-H
= 7.26-7.50	m, 3(5,7,9)-H
= 8.37-8.53	m, 12a-H
= 8.95-9.95	m, 4a(4s,8a,8s,12s)-H

nenten auftrennen, man erhält farblose, relativ hoch schmelzende Kristalle. Die Strukturen beider Tetracyclen und deren Symmetrieelemente werden durch die ^1H - (Abb. 6 und 7) bzw. ^{13}C -NMR-Daten eindeutig belegt und bedürfen keiner weiteren Interpretation.

Auf einige bemerkenswerte Besonderheiten sei jedoch hingewiesen. Neben der großen Differenz der Schmelzpunkte (213°C für 28 bzw. 114°C für 29), in der sich die hohe Symmetrie (C_{3v}) von 28 widerspiegelt, ist dies die exponierte Lage eines Cyclopropylprotons im Spektrum von 29 bei $\tau = 8.45$ (vgl. Kap. 2.2.1.5.). Während die Methinprotonen der *exo*-Dreiringe von 29 in CDCl_3 ein komplexes Multipllett ergeben, sind sie in C_6D_6 zufällig isochron, was eine komplette Analyse des Spektrums bei 360 MHz erlaubt.

2.2.1.4. Hochfeldspektren (360 MHz)

Von den olefinischen Protonen abgesehen, zeigen die 360 MHz ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 25, 28 und 29 jeweils die Resonanzsignale der isolierten Cyclopropylgruppen, Kopplungen über das Sauerstoffatom hinweg werden nicht beobachtet. Bei den Bisaddukten 26 und 27 scheitert die Analyse der Hochfeldspektren an zwei Faktoren. Erstens erhält man wegen der Nichtäquivalenz der Methinprotonen sehr komplexe ABXY-Systeme, und zum zweiten verursachen die dynamischen Phänomene derart starke Linienverbreiterungen, daß sich die einzelnen Multiplets nicht mehr auflösen lassen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse im Bicyclus 25 und bei den Trisaddukten 28 und 29, die durch die Äquivalenz bzw.

Isochronie der Methinprotonen bedingten A_2XY -Systeme lassen sich bei 360 MHz vollständig nach erster Ordnung analysieren, das Verhältnis ν_{XY}/J_{XY} beträgt im ungünstigsten Fall 5.2.

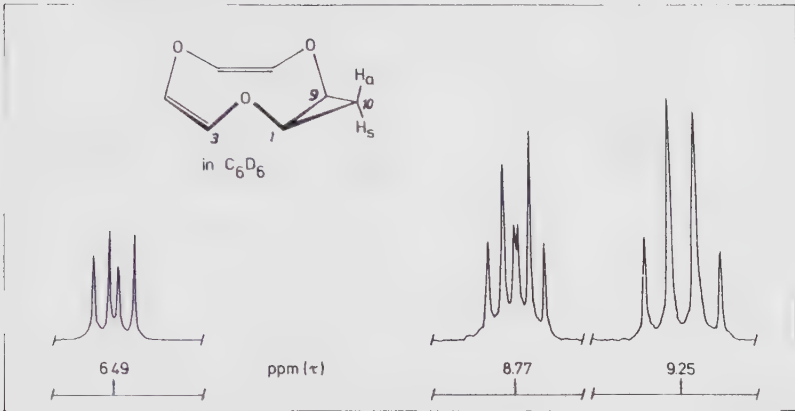


Abb. 8: 360 MHz 1H -NMR-Spektrum von 25

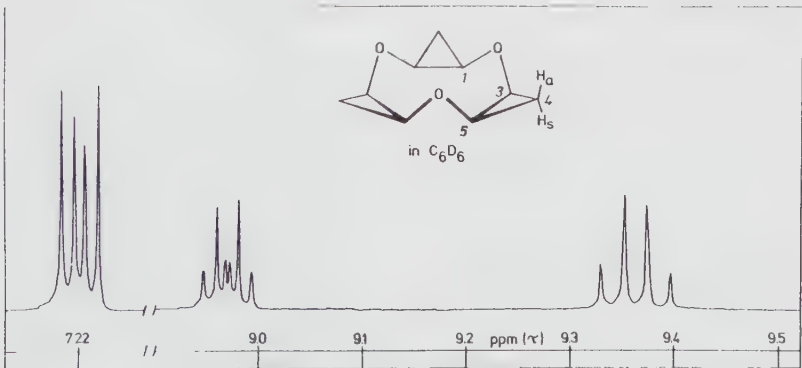


Abb. 9: 360 MHz 1H -NMR-Spektrum von 28

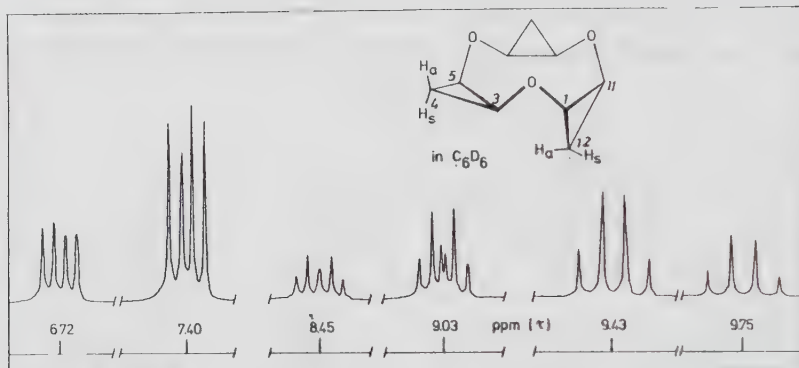


Abb. 10: 360 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 29

<u>25</u>	4.18 AB, 3(7)-H oder 4(6)-H	$J_{3,4} = 3.9 \text{ Hz}$
	4.28 AB, 4(6)-H oder 3(7)-H	$J_{1,10a} = 5.0 \text{ Hz}$
	6.49 dd, 1(9)-H	$J_{1,10s} = 7.6 \text{ Hz}$
	8.77 dt, 10a-H	$J_{10a,10s} = 8.2 \text{ Hz}$
	9.25 dt, 10s-H	
<u>28</u>	7.22 dd, 1(3,5,7,9,11)-H	$J_{3,4a} = 4.6 \text{ Hz}$
	8.97 dt, 4a(8a,12a)-H	$J_{3,4s} = 8.1 \text{ Hz}$
	9.37 dt, 4s(8s,12s)-H	$J_{4a,4s} = 7.5 \text{ Hz}$
<u>29</u>	6.72 dd, 1(11)-H	$J_{1,12a} = 4.0 \text{ Hz}$
	7.40 dd, 3(5,7,9)-H	$J_{1,12s} = 8.2 \text{ Hz}$
	8.45 dt, 12a-H	$J_{12a,12s} = 8.2 \text{ Hz}$
	9.03 dt, 4a(8a)-H	$J_{3,4a} = 4.5 \text{ Hz}$
	9.43 dt, 4s(8s)-H	$J_{3,4s} = 8.0 \text{ Hz}$
	9.75 dt, 12s-H	$J_{4a,4s} = 7.5 \text{ Hz}$

Tab. 1: ^1H -NMR-Daten (360 MHz, C_6D_6 , 37°C , τ -Werte) und Kopplungskonstanten der Verbindungen 25, 28 und 29

Die 360 MHz ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 25, 28 und 29 sind in Tab. 1 aufgeführt. Die nur in einem engen Bereich variierenden Kopplungskonstanten (geminal: 7.5-8.2 Hz; cis-vicinal: 7.6-8.2 Hz; trans-vicinal: 4.0-5.0 Hz) bedingen den typischen Habitus der einzelnen Protonengruppen; ein Dublett von Dubletts für die Methinprotonen, ein deutlich ausgeprägtes Dublett von Triplets für die anti-ständigen, ein "quartettähnliches" Dublett von Triplets für die syn-ständigen Methylenprotonen.

2.2.1.5. Konformationen

Die Frage nach der bevorzugten Konformation des Triens 12 wurde schon im Kap. 2.2. kurz angeschnitten, die spektroskopischen Eigenschaften der Annelierungsprodukte 25 bis 29 sollen hier bezüglich der konformationellen Gegebenheiten etwas ausführlicher diskutiert werden.

Dabei wird von folgenden Prämissen ausgegangen:

1. Der Ersatz der Methylengruppen durch Sauerstoff im 1,4,7-Cyclononatriengerüst führt zu einer drastischen Erhöhung der Flexibilität.
2. Dieser dynamische Prozeß wird durch die Inversion jeweils eines Sauerstoffatoms bewirkt, d.h., es treten nur zwei Typen von Konformeren auf, der Sattel und die Krone.

Das in der ersten Voraussetzung angeführte Phänomen, das in abgeschwächter Form auch für Stickstoff gilt, beruht auf der leichteren Drehbarkeit der C-X (X = N, O)- im Vergleich zur C-C-Bindung (41) und auf dem kleineren van der Waals-Radius des Äthersauerstoffatoms (1.4 Å) verglichen mit einer Methylengruppe (2.1 Å) (64).



$E_A = 3.6$



3.3



2.7 kcal/Mol

Die zweite Voraussetzung erscheint insofern plausibel, als die gleichzeitige Inversion mehrerer Sauerstoffatome zu einer energetisch ungünstigen, weitgehenden Einebnung des Neurings führen würde.

Welcher Art müssen nun innerhalb des abgesteckten Rahmens die dynamischen Prozesse sein, um die durch die Kernresonanzspektren belegten Eigenschaften zu bewirken? Man kann die Verbindungen 12, sowie 25 bis 29 dabei in drei Kategorien einteilen, in Abhängigkeit von ihren Symmetrieelementen bezüglich der Kronenform:

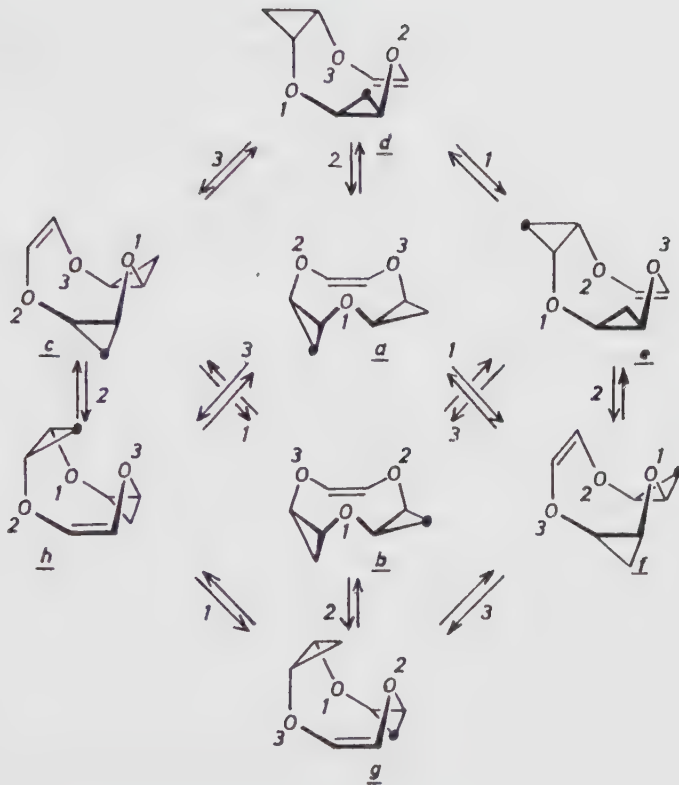
- a) keine Symmetrie (27)
- b) C_s -Symmetrie (25, 26, 29)
- c) C_{3v} -Symmetrie (12, 28)

zu a)

Schema 3 zeigt die möglichen verschiedenen Konformeren und deren gegenseitige Umwandlung für das exo,endo-Bisaddukt 27. Die (willkürliche) Markierung der Dreiringe und die Nummerierung der Sauerstoffatome wird innerhalb des Schemas beibehalten, bei jeder Umwandlung ist angegeben, welches Sauerstoffatom invertiert.

Von den sechs Sattelskonformationen sind jeweils zwei identisch (c/f, d/e, g/h), ihre gegenseitige Konvertierbarkeit ruft die in den NMR-Spektren beobachtete C_s -Symmetrie hervor, wobei die Umwandlungen d $\rightleftharpoons$ e bzw. g $\rightleftharpoons$ h nur einen Inversionsschritt erfordern. Für alle anderen C_s -Symmetrie bewirkenden Prozesse sind mindestens drei Inversionsschritte nötig (z.B.: a $\rightleftharpoons$ d $\rightleftharpoons$ c $\rightleftharpoons$ b).

Nachdem auf diese Weise die dynamischen Prozesse erklärbar sind, bleibt die Frage nach der bevorzugten Konformation. Dieses Problem kann mit Hilfe von Tieftemperaturspektren befriedigend geklärt werden. Die bei Raumtemperatur auftretenden Linienverbreiterungen verschwinden beim Abkühlen auf -30°C . Während jedoch im ^1H -NMR-Spektrum keine definierbaren



Schema 3: Mögliche Konformationen des exo,endo-Bisaddukts 27⁺

Veränderungen gemessen werden - die Konzentration des "ausgefrorenen" Konformeren ist zu gering - treten im ¹³C-NMR-Spektrum zusätzlich die Signale einer völlig unsymmetrischen

⁺Die jeweiligen enantiomeren Konformeren sind nicht berücksichtigt.

Spezies auf, der die starre Kronenkonformation zugeschrieben werden muß. Die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt, ein Signal verschwindet durch Überlappung.

δ = 137.0 und 135.0	C-3, C-4
= 55.4, 54.3 und 52.0	C-1, C-6, C-8, C-10
= 9.4 und 8.6	C-7, C-11

Tab. 2: ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , -30°C) der starren Kronenkonformation von 27

Die bei Raumtemperatur zu den Linienverbreiterungen führende gegenseitige Umwandlung aller Konformeren wird bei -30°C also nur insofern eingeschränkt, als der Übergang von der energetisch benachteiligten starren Krone zum flexiblen Sattel innerhalb der NMR-Zeitskala langsam wird. Im Rahmen des Schemas 3 bedeutet dies, daß beispielsweise die Konformationsumwandlungen $\underline{a} \rightleftharpoons \underline{d}$ bzw. $\underline{b} \rightleftharpoons \underline{e}$ im Verhältnis zu $\underline{d} \rightleftharpoons \underline{e}^+$ eine bedeutend höhere Aktivierungsenergie erfordern, zumal die Beweglichkeit der Sattelkonformation auch bei -100°C noch nicht eingefroren ist.

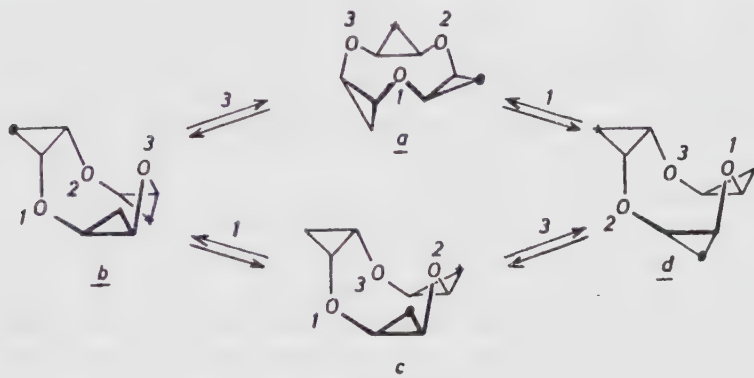
zu b)

Die Dynamik der drei Produkte mit C_s -Symmetrie läßt sich durch das vereinfachte Schema 4 wiedergeben, wobei sich die fehlenden vier Konformeren (drei Sättel, eine Krone) daraus jeweils durch Inversion aller drei Sauerstoffatome ableiten lassen.

Man erkennt, daß prinzipiell drei Alternativen zur Erklärung der beobachteten Symmetrie bestehen:

⁺ Dieses Konformerenpaar besitzt nach Modellbetrachtungen die geringste sterische Hinderung.

1. starre Kronenkonformation (a)
2. starre Sattelkonformation (c)
3. Gleichgewicht zwischen den Sattelkonformationen b und d, entweder über a oder über c.



Schema 4: Mögliche Konformationen der Addukte mit C_2 -Symmetrie, dargestellt am Beispiel von 29

Im Falle des Monoaddukts 25, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bis -100°C temperaturunabhängig ist, favorisieren wir die dritte Alternative, zumal im Vergleich mit 27 nicht einzusehen ist, warum eine starre Konformation energetisch günstiger sein sollte.

Daß sich auch im all *exo*-Bisaddukt 26 noch Konformationsumwandlungen abspielen, beweisen die starken Linienverbreiterungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur, die bei -30°C in Analogie zu 27 verschwinden. Allerdings treten auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum keine zusätzlichen Resonanzsignale auf, die Konzentration des "ausgefrorenen" Konformeren muß also sehr gering sein.

Somit liegen auch hier die unter Punkt 3 angeführten Verhältnisse vor, die Frage nach der energieärmsten Konformation

muß jedoch im Gegensatz zu 27 offen bleiben, da mit NMR-spektroskopischen Mitteln nicht unterschieden werden kann zwischen einem Gleichgewicht b $\rightleftharpoons$ d und einer starren Konformation a bzw. c, die in jedem Fall durchlaufen werden muß und eine Spiegelebene aufweist.

Im Falle des exo,exo,endo-Trisaddukts 29 weisen schwerwiegende Argumente auf das Vorliegen einer starren Kronenkonformation a hin. Neben dem relativ hohen Schmelzpunkt (113°C) und dem völligen Fehlen von Mobilitätsanzeichen in den NMR-Spektren ist dies vor allem die exponierte Lage des anti-ständigen Protons im endo-Dreiring bei $\tau = 8.45$. Dieses Proton liegt nach Modellbetrachtungen ziemlich exakt im Schnittpunkt der Ebenen beider exo-Dreiringe und erfährt so einen entsprechenden entschirmenden Anisotropieeinfluß (65). In dem durch die Überbrückung in der Kronenform fixierten exo,exo,endo-Trisaddukt 39 des Triquinacens erscheint das entsprechende Proton ebenfalls bei tiefstem Feld (63).

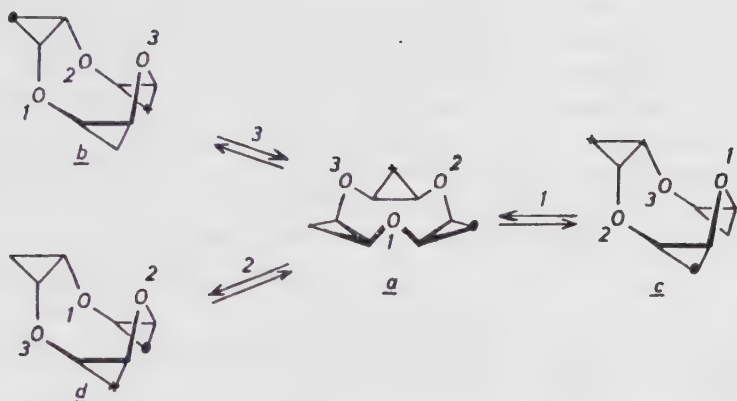
zu c)

Eine Extrapolation der bisherigen Befunde auf die in C_{3v} -Symmetrie vorliegenden Verbindungen spricht für eine ausgeprägte Mobilität des Triens 12 innerhalb sechs isoenergetischer Sattelkonformationen und für eine starre Krone im Falle des all exo-Trisaddukts 28. Da die denkbaren Sattelkonformationen von 28 C_s -Symmetrie aufweisen, müßte ein schnelles Gleichgewicht zwischen den drei identischen Konformeren b, c und d bestehen, um die beobachtete dreizählige Symmetrie zu erklären. Dies erscheint nicht zuletzt aus sterischen Gründen als sehr unwahrscheinlich; auch der auffallend hohe Schmelzpunkt (214°C) spricht für eine starre Krone mit exo-Anordnung der Dreiringe.

Falls die eingangs erstellten Prämissen zutreffend sind, kann man zusammenfassend folgende Konsequenzen ziehen:

In der Reihe 12 > 25 > 27 $\geq$ 26 > 28 $\geq$ 29

nimmt die Flexibilität der Neunringe mit der fortschreitenden



Schema 6: Mögliche Konformationen des all exo-Trisaddukts 28

Anellierung ab, und wird die Krone relativ zur Sattelkonformation stabilisiert. Die Grenze liegt dabei im Bereich der Bisaddukte 26 bzw. 27, bei denen die Energiedifferenz der möglichen Konformeren ausreichend gering ist, um in den Kernresonanzspektren die dynamischen Prozesse direkt sichtbar zu machen.

Daß im Gegensatz zu 13 im Trien 12 und in den niederen Homologen 25 und 27 die Sattelkonformation bevorzugt wird, läßt sich zwanglos erklären mit dem Wegfall oder zumindest der Verringerung der transannularen Spannung bei Ersatz eines Protons durch ein freies Elektronenpaar am Sauerstoffatom.



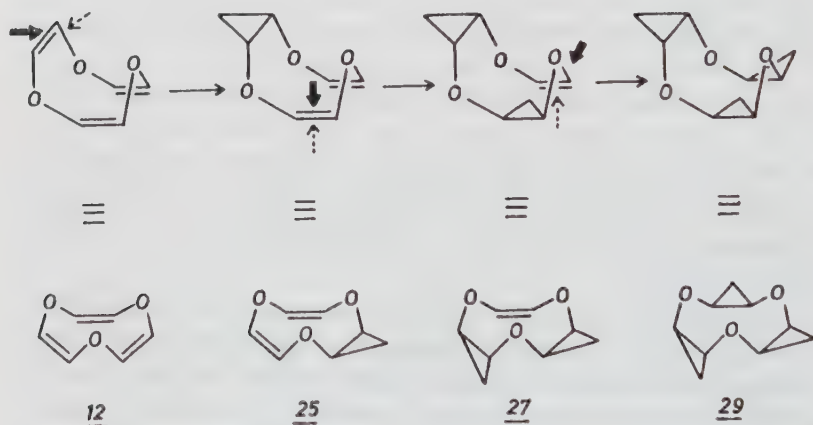
13



12

Die Barriere für Konformationsumwandlungen in diesem System ist erwartungsgemäß bedeutend geringer als im carbocyclischen Analogon 13 mit einer freien Aktivierungsenergie von 14.6 kcal/mol (66) für die Inversion der Krone. Eine vergleichbare Mobilität weisen das 1,4,7-Trioxacyclononan mit $E_A = 7.3$ kcal/mol (67) und das Cyclononan mit $E_A = 6.0$ kcal/mol (68) auf, wobei der Heterocyclus im Gegensatz zum Carbocyclus eine völlig unsymmetrische Konformation bevorzugt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Bevorzugung der Sattelformkonformation des Triens 12 und dessen Mono- und Biscarbenaddukte eine plausible Erklärung der beobachteten Selektivität bei der Cyclopropanierung zuläßt.

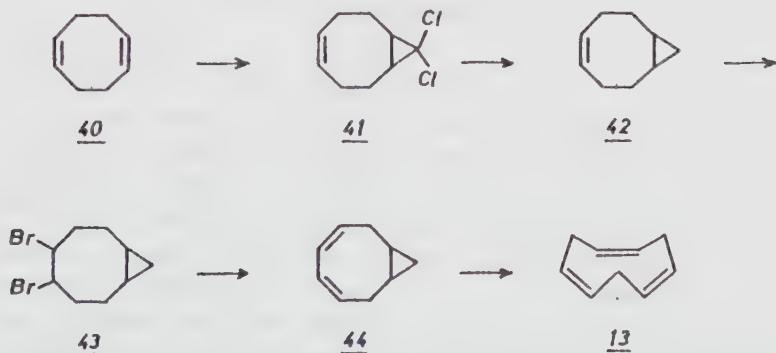


Voraussetzung dafür ist, daß die mit starken Pfeilen markierten Richtungen beim Angriff des Carbens bevorzugt sind. Modellbetrachtungen an 12 zeigen, daß die von der Spiegelebene halbierte Doppelbindung auf einer Seite durch das Sauerstoffatom abgeschirmt wird, während die beiden restlichen Doppelbindungen sich unterhalb des Sattels gegenseitig abschirmen.

Daneben darf natürlich nicht die Möglichkeit eines dirigierenden Einflusses der Sauerstoffatome durch Komplexierung des Carbenoids im Übergangszustand der Reaktion außer Acht gelassen werden. Dieser Effekt ist bei der Simmons-Smith-Reaktion in vielen Fällen präparativ genutzt worden (69), und es existieren auch einige Beispiele für stereoselektive Cyclopropanierungen bei der Kupfer (I)-katalysierten Zersetzung von Diazomethan (70), die auf den Einfluß von Heteroatomen zurückgeführt werden.

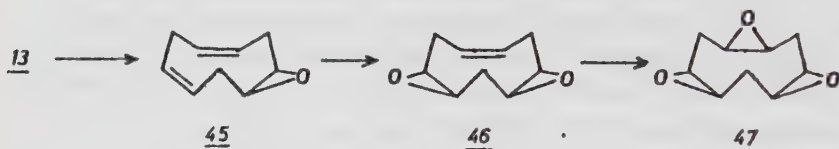
2.2.2. Epoxidierung des Cyclonona-1,4,7-triens 13

Mit der Synthese des Hexahomobenzols 28 ergab sich die Möglichkeit, durch erschöpfende Epoxidierung des Triens 13 zu einem ersten Paar von valenzisomeren σ/π -Hexahomobenzolen zu gelangen. Das schon seit längerem bekannte 13 (39, 71) ist unter anderem über die Sequenz 40 $\rightarrow$ 13 in recht guten Ausbeuten zugänglich.



Die "Homologisierung" von 13 nach konventionellen Methoden (*m*-Chlorperbenzoesäure, CH_2Cl_2) führt über das bekannte Monoepoxid 45 (72) und das Diepoxid 46, die bei entsprechender Dosierung der Persäure ebenfalls isoliert werden können, in guten Ausbeuten (82%) zum gewünschten Triepoxid 47.

Offensichtlich verläuft die Reaktion streng stereospezifisch, es konnten keine Produkte mit endo-ständigen Oxiranringen nachgewiesen werden, Isomerisierungsversuche z.B. mit Isocyanat blieben erfolglos.



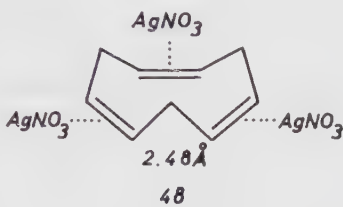
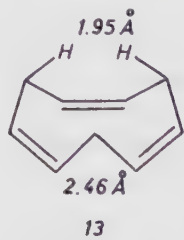
Im Einklang mit der gegenüber 12 sehr viel stabileren Kronenform von 13 sind alle drei Epoxide konformativ völlig starr. Dies kommt in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 11 bis 13) besonders durch das Fehlen jeglicher Linienverbreiterungen und die deutliche Separierung der jeweils anti- bzw. syn-ständigen Methylenprotonen zum Ausdruck.

2.2.2.1. Struktur der Epoxide 45, 46 und 47 und Anisotropieeffekte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Neben der präparativen Zielsetzung, nämlich der Synthese eines Paares von valenzisomeren σ/π -Hexahomobenzolen mit der potentiellen Befähigung zu einer nicht degenerierten $3\sigma \rightarrow 3\sigma$ -Isomerisierung, besitzen diese Verbindungen in spektroskopischer Hinsicht auffallende Eigenschaften, die auf der speziellen Geometrie dieser Moleküle beruhen. Insbesondere der Stammkohlenwasserstoff 13 als π -Trishomobenzol ist hinsichtlich der sterischen Gegebenheiten für eine elektronische Wechselwirkung der sp^2 -Zentren intensiv untersucht worden. Die Röntgenstrukturanalysen von 13 (73) und eines Silbernitratkomplexes 48 (74) bestätigen die Kronenkonformation im Kristall, die Komplexierung hat fast keinen Einfluß auf die Geometrie der Krone.

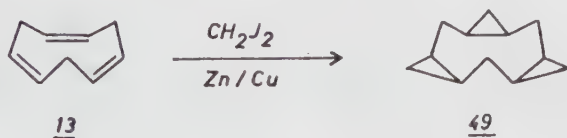
Der Abstand zweier durch eine Methylengruppe getrennter sp^2 -Zentren beträgt 2.46 bzw. 2.48 Å, der Abstand zweier

nach innen weisender Methylenprotonen liegt mit abgeschätzten $1.95 \text{ \AA}$ deutlich innerhalb der van der Waals-Radien.



Die dadurch hervorgerufene Deformation der Elektronenhülle bewirkt die ^1H -NMR-spektroskopisch in der bei -40°C in der Kronenform eingefrorenen Molekel beobachtete Abschirmung der inneren Protonen (75), den Kompressionseffekt (vgl. Tab. 3).

Dieser Effekt sollte in ähnlichem Ausmaß auch wirksam sein in dem von WINSTEIN (76) durch erschöpfende Cyclopropanierung von 13 synthetisierten Hexahomobenzol 49, die zusätzliche Annelierung der Dreiringe sollte auf die Geometrie der Krone nur unwesentlichen Einfluß ausüben⁺.



Trotzdem erscheinen die inneren Protonen im Vergleich mit den äußeren um 1.45 ppm nach höherem Feld verschoben, verglichen mit dem Trien 13 ($\Delta_{ia} = \nu_i - \nu_a = -1.69 \text{ ppm}$) bewirkt

⁺Eine Röntgenstrukturanalyse des Triepoxids 47 liegt inzwischen vor (vgl. Anhang, S. 161 f.).

der Anisotropieeinfluß der Dreiringe also einen Shielding-effekt von +3.14 ppm.

Die Anisotropie von Cyclopropanen wird im allgemeinen auf einen Ringstromeffekt zurückgeführt, zumal der Kohlenwasserstoff selbst eine ungewöhnlich große diamagnetische Suszeptibilität aufweist (77). Die theoretischen Studien (78) erwiesen sich jedoch im Vergleich mit den experimentellen Daten als zu ungenau, um die Hypothese eines Ringstroms zu unterstützen. Dessen ungeachtet erwies sich dieses Modell als außerordentlich nützlich, um sowohl den Hochfeldshift im Cyclopropan selbst (79) als auch long range-Effekte (65, 80) befriedigend zu erklären.

Die Heterocyclopropane sind in dieser Hinsicht in viel geringerem Ausmaß untersucht. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den entsprechenden Sechsringheterocyclen (81) zeigt in allen Fällen einen Shift zu höherem Feld (vgl. Tab. 3), der allerdings beim Thiiran nur gering ausfällt.



9.78



7.46



8.38



7.73



8.56



6.48



7.26



7.43

Chemische Verschiebungen (τ -Werte in ppm) von Heterocyclopropanen und der entsprechenden Sechsringe.

Es existieren nur wenige Beispiele für long range-Anisotropieeffekte von Heterocyclopropanen, so für Epoxide und Epi-sulfide in Steroiden (82) und für Epoxide und Aziridine in Norbornanderivaten wie 50 und 51 und in Bicyclo[2,2,2]

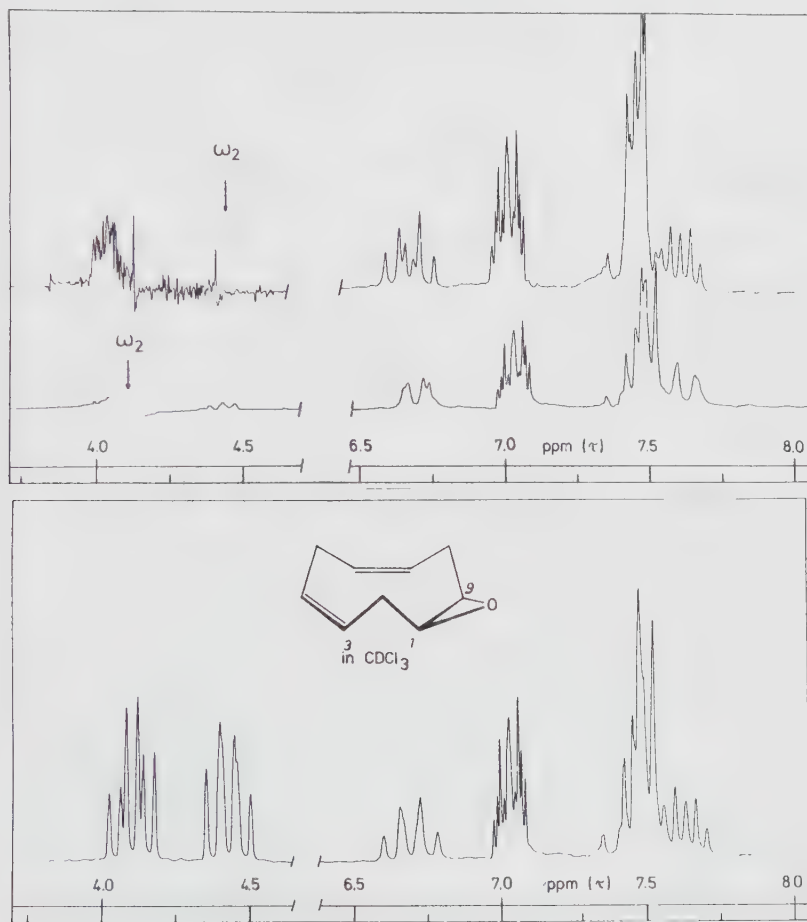


Abb. 11: 180 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 45 mit Doppelresonanzexperimenten

$\tau = 4.10$	mc, 4(6)-H	$\tau = 7.03$	mc, 1(9)-H
$= 4.42$	mc, 3(7)-H	$= 7.30-7.54$	m, 2i(2a,8i,8a)-H
$= 6.69$	mc, 5i-H	$= 7.63$	mc, 5a-H

Systemen vom Typ 52 (83) bezüglich der syn-Protonen H_s . Diese sind jedoch im allgemeinen gering und wegen des Einflusses anderer Faktoren schwierig zu interpretieren.



50



51



52

Die Geometrie der Epoxide 45 bis 47 erlaubt nun in idealer Weise eine Abschätzung der Größenordnung dieser Effekte, die zum Zentrum der Krone weisenden Protonen H_i (vgl. Tab 3) liegen über der Ebene der exo-Dreiringe und damit im abschirmenden Bereich.

Die Zuordnung der Protonen erfolgte im Falle von 45 aufgrund von Doppelresonanzexperimenten (Abb. 11). Bei Einstrahlung im Signal bei $\tau = 4.10$ kollabieren die Multipletts bei $\tau = 6.69$ und $\tau = 7.63$ zu durch Fernkopplungen weiter aufgespaltenen Dubletts, wegen $J_{4,5i} > J_{4,5a}$ (75) muß man das bei tieferem Feld erscheinende Multiplett $5i-H$ zuschreiben, während $5a-H$ bei höchstem Feld zur Resonanz kommt. Einstrahlung bei $\tau = 4.42$ bewirkt lediglich eine Änderung des Multipletts bei $\tau = 7.30-7.54$, das somit den vier Methylenprotonen in den Positionen 2 und 8 entspricht. Das Multiplett bei $\tau = 7.03$ bleibt jeweils unverändert und kommt somit den Oxiranprotonen zu.

Die Zuordnung der Signale von 46 (Abb. 12) und 47 (Abb. 13) ist trotz der teilweise kompliziert aufgespaltenen Multipletts eindeutig. Die Multipletts bei $\tau = 6.92-7.10$ bzw. $\tau = 7.00-7.23$ muß man aufgrund der Integration den Oxiranprotonen von 46 bzw. 47 zuschreiben. Aus Modellbetrachtungen ergibt sich für den Diederwinkel $1-H-C-C-2i-H$ ein Wert von ca. 180° , für $1-H-C-C-2a-H$ ca. 65° , dementsprechend auffällig sind die Unterschiede in den Kopplungskonstanten $J_{1,2i}$ und $J_{1,2a}$ mit ca. 12 Hz bzw. 3 Hz.

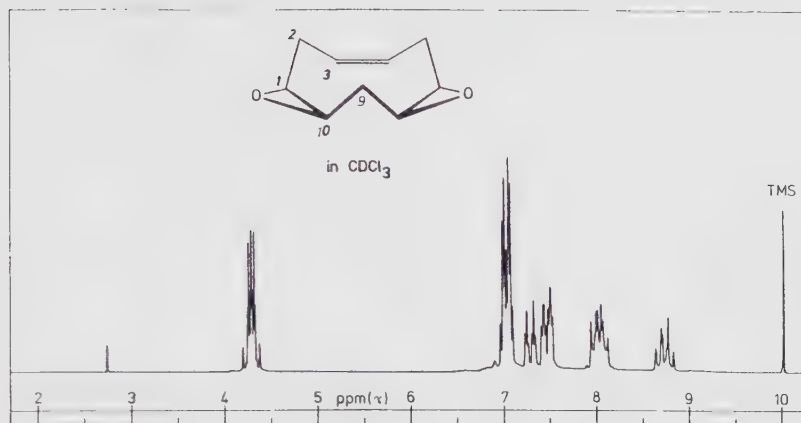


Abb. 12: 180 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 46

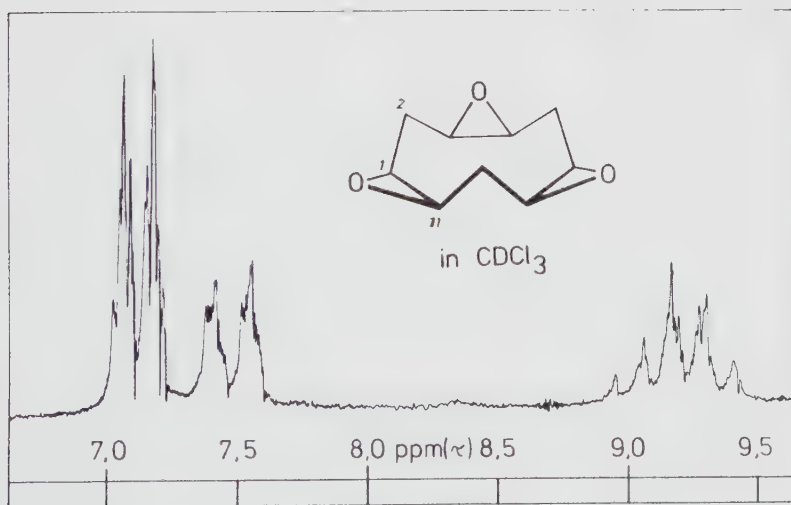


Abb. 13: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 47

^1H -NMR-Daten von 46 (Abb. 12):

$\tau = 4.28$	mc, 3(4)-H	$J_{1,2a} = 3 \text{ Hz}$
$= 6.92-7.10$	m, 1(6,8,10)-H	$J_{2i,2a} = 13 \text{ Hz}$
$= 7.28$	dt, 9a-H	$J_{2a,3} = 3 \text{ Hz}$
$= 7.45$	ddd, 2a(5a)-H	$J_{8,9a} = 4 \text{ Hz}$
$= 8.03$	mc, 2i(5i)-H	$J_{9i,9a} = 13 \text{ Hz}$

^1H -NMR-Daten von 47 (Abb. 13):

$\tau = 7.00-7.23$	m, 1(3,5,7,9,11)-H
$= 7.47$	mc, 2a(6a,10a)-H
$= 9.18$	mc, 2i(6i,10i)-H

Aufgrund der großen geminalen Kopplung ($J_{\text{gem.}} = \text{ca. } 14 \text{ Hz}$) unterscheiden sich die Resonanzsignale der Methylenprotonen typisch in ihrem Habitus; man erhält sehr komplizierte, breit aufgespaltene Multipletts für die inneren Protonen, während sich die äußeren Protonen in erster Näherung als Dubletts darstellen, die von nur relativ kleinen Kopplungen weiter aufgespalten sind.

Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über die bisher bekannten, nicht benzoannelierten und in der Kronenkonformation vorliegenden Neunringsysteme mit den chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen. Die in der letzten Spalte angeführten $\Delta_{i,a}$ -Werte ($\Delta_{i,a} = \nu_i - \nu_a$) spiegeln direkt die in diesen Systemen wirksamen Haupteinflüsse wieder, nämlich den Kompressions- und den in entgegengesetzter Richtung wirkenden Anisotropieeffekt, wobei die Differenzbildung induktive Einflüsse weitgehend eliminiert.

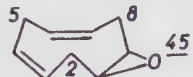
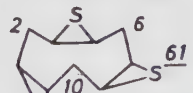
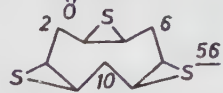
In der Reihe der Epoxide 45, 46 und 47 zeigen sie in eindrucksvoller Weise den Hochfeldshift der inneren Protonen⁺,

⁺Nach Berechnungen von WINSTEIN (65) sollten die nach außen weisenden Methylenprotonen in derartigen Systemen durch die Dreiringe einem schwachen entschirmenden Einfluß ausgesetzt sein, was ebenfalls durch die Ergebnisse bestätigt wird.

dessen Größe erwartungsgemäß mit zwei Faktoren korreliert:

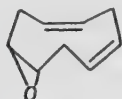
- a) mit der Anzahl der annelierten Dreiringe
- b) mit der räumlichen Nähe von Oxiranring und beobachtetem Methylenproton.

Ein Vergleich der Hexahomobenzole 47 und 49 zeigt, daß der Anisotropieeinfluß des Oxiranrings in der gleichen Größenordnung wie der von Cyclopropanen liegt.

	Position	i-H	a-H	$\Delta_{i,a}$	Lit.
	3, 6, 9	6.05	7.74	-1.69	(67)
	5 2, 8	6.69 7.40	7.63 7.40	-0.94 0.00	
	2, 5 9	8.03 8.74	7.45 7.23	+0.58 +1.51	
	2, 6, 10	9.18	7.47	+1.71	
	6 2, 10	8.80 8.60	7.07 7.33	+1.73 +1.27	
	2, 6, 10	8.80	7.00	+1.80	
	2, 6, 10	9.32	7.88	+1.45	(76)
	2, 6, 10	5.10	6.26	-1.25	(42)

Tab. 3: Chemische Verschiebungen der Neunringmethylenprotonen (τ -Werte) und Anisotropieeffekte der Dreiringe.

Die bei den Epoxiden 45 bis 47 festgestellten Gesetzmäßigkeiten in den Kernresonanzspektren belegen zudem die exo-Anordnung der Oxiranringe in diesen Verbindungen.



45a



46a

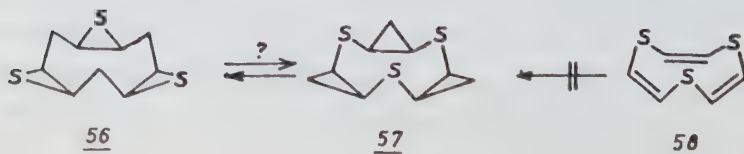
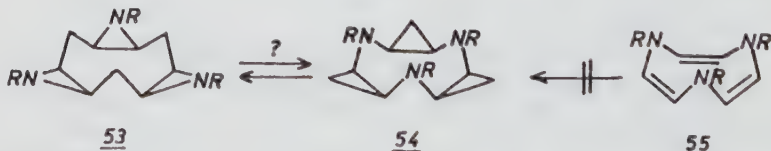


47a

Keine der Alternativstrukturen 45a bis 47a, die eigentlich nur durch Inversion der Krone zugängliche Konformere darstellen, kann die beobachteten Effekte in befriedigender Weise erklären, ganz abgesehen davon, daß die endo-Anordnung auch aus sterischen Gründen stark benachteiligt sein sollte.

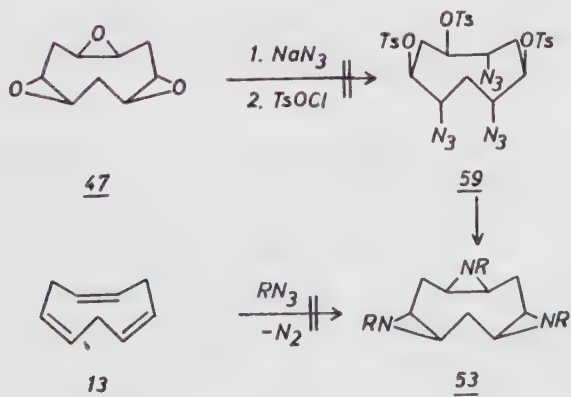
2.2.3. Weitere Heterocyclopropanderivate von 13

Nach der Synthese von 47 schien es erstrebenswert, die entsprechenden Stickstoff- und Schwefelanaloga zu synthetisieren. Zwar war von vornherein die Chance gering, auch hier die isomeren Hexahomobenzole zu erhalten und hinsichtlich ihrer Umlagerungstendenz zu untersuchen, wegen ihrer starren Geometrie sollten die Hexahomobenzole 53 und 56 jedoch wiederum gute Modelle zur Abschätzung der Anisotropieeffekte von Aziridinen bzw. Thiiranen darstellen (vgl. Kap. 2.2.2.1.).



Einige zur Darstellung von 54 geeignete Triazacyclonona-triene 55 stehen zwar zur Verfügung (27), Cyclopropanierungsversuche scheiterten jedoch an deren Instabilität (84), während die zur Synthese von 57 benötigte Vorstufe 58 nicht durch die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Cycloreversion des Benzoltrisulfids zugänglich ist (26).

Die Synthese des Triaziridins 53 wurde auf zwei unabhängigen Wegen angestrebt, einmal ausgehend von 47 nach konventionellen Verfahren über das Triazidotritosylat 59, zum anderen durch direkte Addition von Phenylazid an 13 und anschließende Abspaltung von Stickstoff (85). Beide Wege führten nicht zum Erfolg; die nucleophile Substitution mit Natriumazid in Methanol und DMSO bei 100°C trat nicht ein, höhere thermische Aktivierung führte zur Zersetzung. Die Umsetzung in siedendem Äthylenglykolmonomethyläther mit Magnesiumchlorid als Puffer führte zwar nach 24 h zu vollständigem Umsatz, aus dem komplexen Produktgemisch konnte nach der Tosylierung jedoch kein Produkt 59 einer dreifachen nucleophilen Öffnung⁺ abgetrennt werden.

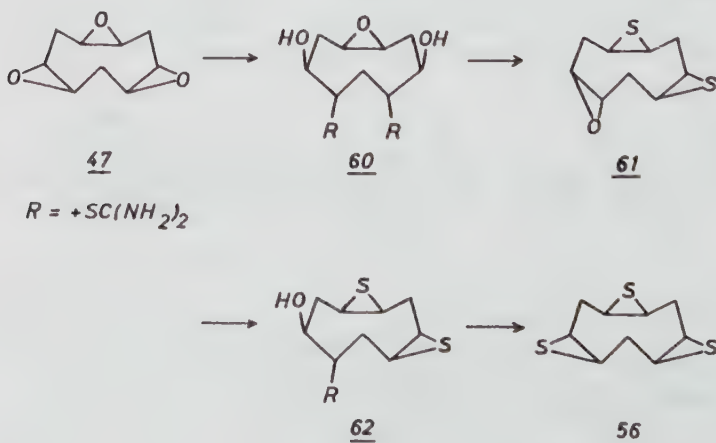


⁺ Statt 59 läßt sich ein weiteres Isomer formulieren, mit den Azidosubstituenten in 1,4,7-Stellung.

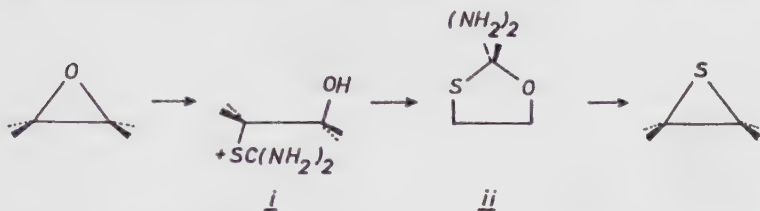
Die Komplexität des Produktgemischs bei der nucleophilen Substitution mit Natriumazid läßt sich ebenso wie die geringe Ausbeute bei der Umsetzung von 47 mit Thioharnstoff mit transannularen Konkurrenzreaktionen plausibel erklären. Wie W. SEPPELT und C. KAISER in unserem Arbeitskreis feststellen mußten, stellen transannulare Cyclisierungen schon in Siebenringsystemen einen limitierenden Faktor bei der Synthese von Heterohomotropilidenen dar (86).

Auch mit Phenylazid ließ sich weder in siedendem Benzol noch in Substanz bei 100°C eine Addition erzwingen, allerdings ist bekannt, daß diese Reaktion nur mit gespannten oder aktivierten Olefinen in guten Ausbeuten verläuft (87).

Von den für Epoxid/Episulfid-Umwandlungen geeigneten Methoden erwies sich die Umsetzung mit Thioharnstoff im sauren Medium als einzig gangbarer Weg; unter S_N2 -Bedingungen und mit Nucleophilen wie Sulfid, Thiocyanat und Benzylmercaptid konnte keine Öffnung der Oxiranringe in 47 erreicht werden. In geringer Ausbeute (25%) erhält man das Dithiiran 61, eine Variation der Reaktionsbedingungen erbrachte weder eine Ausbeuteverbesserung noch führte sie direkt zum Trisulfid 56. Dieses läßt sich jedoch durch abermalige Umsetzung von 61 mit Thioharnstoff unter analogen Verhältnissen synthetisieren.



Epoxid/Episulfid-Umwandlungen werden im allgemeinen über das Isothiouroniumsalz i und das Thioxolan ii formuliert (88).



Offensichtlich nimmt der Neunring auf der Stufe des nicht isolierten Bisisothiouroniumsalzes 60⁺ eine Konformation ein, die einen nucleophilen Angriff von Thioharnstoff auf den verbliebenen Epoxidring aus sterischen Gründen verhindert.

Die Öffnung zweier Oxiranringe bewirkt eine Erhöhung der Flexibilität des Neunrings, so daß problemlos mehrere Alternativen formuliert werden können, die eine für die Thioxolanringbildung günstige Geometrie aufweisen (89). Entweder führt schon auf dieser Stufe die Eliminierung von Harnstoff zum Endprodukt 61 mit exo-Anordnung beider Thiiranringe, oder es wird die exo,endo,endo-Konformation als Zwischenstufe durchlaufen, die durch Inversion der Krone irreversibel zu 61 führt.

Die weitere Umsetzung mit Thioharnstoff verläuft glatt und ergibt nach der Cyclisierung des Isothiouroniumsalzes 62 mit Natriumcarbonat als Base notwendigerweise das all exo-Trisulfid 56 mit dreizähliger Symmetrie.

Die Strukturen beider Verbindungen sind durch die spektralen Daten eindeutig belegt, auf folgende Besonderheiten in den ¹H-NMR-Spektren (Abb. 15 und 16) sei jedoch verwiesen.

⁺Statt 60 lassen sich theoretisch zwei weitere Isomere formulieren, mit R in 1,4- bzw. 1,5-Stellung.

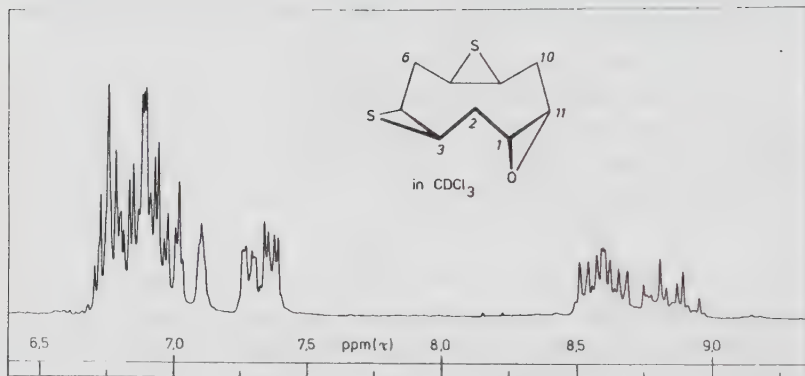


Abb. 15: 180 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **61** (FT-Technik)

$\tau = 6.69-6.98$	m, 1(3,5,7,9,11)-H
$= 7.00-7.14$	m, 6a-H
$= 7.25-7.41$	m, 2a(10a)-H
$= 8.50-8.70$	m, 2i(10i)-H
$= 8.75-8.95$	m, 6i-H

In **61** bewirkt die endo-Anordnung des Oxiranrings eine auffällige Veränderung des Resonanzsignals von 2a- bzw. 10a-H. Während die nach außen weisenden Neunringmethylenprotonen bei Flankierung durch zwei exo-ständige Dreiringe im typischen Fall in erster Näherung etwas verbreiterte Dubletts ergeben (vgl. S. 40), erhält man hier eine zusätzliche Aufspaltung von ca. 8 Hz, in guter Übereinstimmung mit einem am Modell abgeschätzten Diederwinkel von 30° (90).

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **47** und **56** (Abb. 14 und 16) belegt die analogen Strukturelemente beider Verbindungen. Der Lösungsmittelleffekt des Pyridins gibt Anlaß zu einer deutlichen Separierung der Episulfid- und der peripheren Methylenprotonen, was die Übereinstimmung der Spektren noch augenfälliger werden läßt. Die hohe Symmetrie des

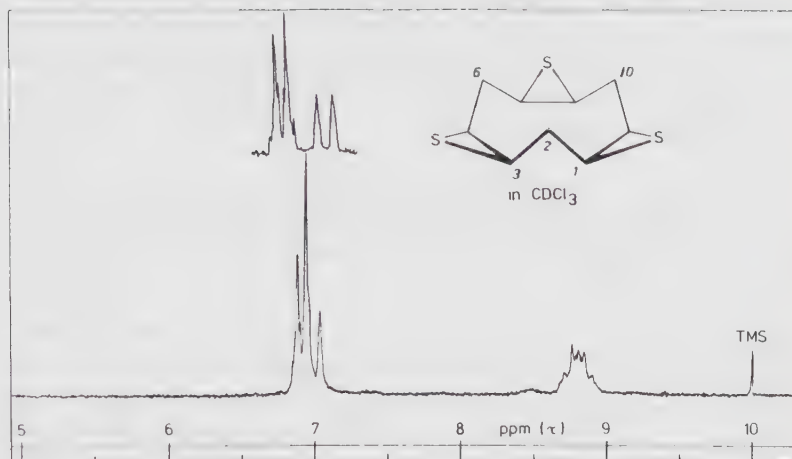


Abb. 16: 180 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 56 (FT-Technik),
Ausschnitt: Pyridin- d_5

$\tau = 6.83-7.04$	m, 1(3,5,7,9,11,2a,6a,10a)-H	(CDCl_3)
$= 8.80$	mc, 2i(6i,10i)-H	
$\tau = 6.79$	mc, 1(3,5,7,9,11)-H	(Pyridin- d_5)
$= 7.12$	br. d, 2a(6a,10a)-H	
$= 8.65$	mc, 2i(6i,10i)-H	$J_{2a,2i} = 14.5 \text{ Hz}$

Trisulfids 56 wird nicht zuletzt durch das sehr bandenarme IR-Spektrum (Abb. 40) belegt. Im Massenspektrum erscheint das Molekülion ($\text{M}^+ = 216$) als "base-peak".

Als wichtigster Teilaspekt der ^1H -NMR-Daten sollte festgehalten werden, daß der Anisotropieeffekt von Thiiranen in der gleichen Größenordnung wie der von Cyclopropanen und Epoxiden angesetzt werden muß. Die aufgrund des relativ geringen Effektes auf die Episulfidprotonen selbst (vgl. S. 36) ausgesprochene Vermutung (91), das Thiiran stelle eventuell eine Ausnahme in der Reihe der Heterodreiringe

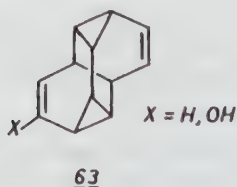
dar, kann damit nicht mehr aufrecht erhalten werden. Die Abstufung der $\Delta_{i,a}$ -Werte in den Positionen 2 und 6 bzw. 10 von 61 zeigt außerdem, daß der endo-Oxiranring keinen größeren Beitrag zur Abschirmung der nach innen weisenden Methylenprotonen leistet.

2.2.4. Thermische Umlagerungen von Polyhomobenzolen

2.2.4.1. Einleitung

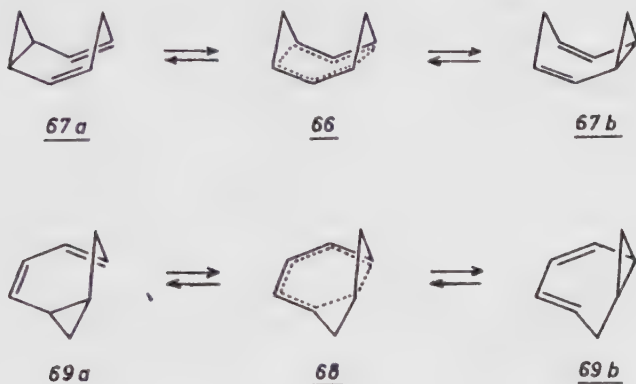
Unter den bisher bekannten vierfach und höher homologisierten Derivaten des Benzols existiert kein Beispiel, bei dem Isomerisierungsprodukte nachgewiesen werden konnten, die sich auf den im Schema 2 (S. 14) verdeutlichten Sechselektronenprozeß zurückführen lassen würden.

In einem mehrfach überbrückten, hochgespannten Bishomotropilidensystem 63 wurde dieser Mechanismus zur Erklärung der bei der Thermolyse entstehenden Folgeprodukte herangezogen (92), diese Interpretation erscheint jedoch aus zwei Gründen zweifelhaft. Erstens konnten in keinem Fall die Primärumlagerungsprodukte nachgewiesen werden, und zweitens erwiesen sich die von PAQUETTE synthetisierten Bishomotropilidene 64 und 65 als thermisch bis 500°C stabil (93).



Ohne hier ein abschließendes Resümee erstellen zu wollen, lassen diese Ergebnisse vermuten, daß die Grenze für eine homoaromatische Stabilisierung dieser Umlagerung in der Reihe der σ -Homotropilidene, die gleichzeitig σ/π -Homobenzole darstellen, bei den Mono- σ -homotropilidenen liegt.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß die Butadienyl-Cyclopropan-Umlagerung des 1,2-Monohomotropilidens 69 (94), verglichen mit der über einen homoaromatischen Übergangszustand 66 ablaufenden Cope-Umlagerung des 3,4-Monohomotropilidens 67 (95), um den Faktor 3×10^9 langsamer abläuft.

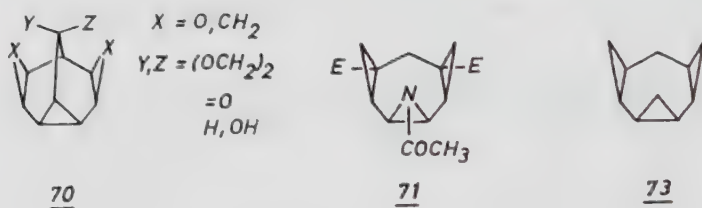


Zudem ist bei dieser Umlagerung ein transoider Übergangszustand 68 mit Inversion am wandernden C-Atom bevorzugt, obwohl unter bestimmten Umständen (Überbrückung (96), Komplexierung (97)) auch ein cisoider Übergangszustand erzwungen werden kann, was allerdings mit einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere um 5 bis 6 kcal/mol verbunden ist.

Neben vom Barbaralon abgeleiteten, überbrückten Derivaten 70 (98) wurden in unserem Arbeitskreis ausgehend vom Azepin schon das cis-Aza-tris- σ -homotropiliden 71 (28 b), sowie ausgehend vom Tropiliden das Trioxid 72 (99) synthetisiert. Letzteres ist ein Valenzisomeres des Monoaddukts 25, besitzt jedoch eine dem Triepoxid 47 vergleichbare thermische Stabilität.

Kürzlich wurde von PAQUETTE et al. über eine mehrstufige Synthese das carbocyclische Analoge 73 erhalten (93), wel-

ches bis nahe 500°C ebenfalls keine Umlagerungstendenz zeigt. cis-Pentahomobenzole sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben.



Nachdem das erste Hexahomobenzol 49 schon 1963 von WINSTEIN beschrieben wurde (76), konnte erst fast zehn Jahre später mit der Synthese der teildeuterierten Verbindung 74 ein Fortschritt erreicht werden (65). Mit der vor kurzem erfolgten unabhängigen Darstellung von 75 (100) steht neben den hier beschriebenen Heterocyclen ein weiteres, isoenergetisches Paar valenzisomerer Hexahomobenzole zur Verfügung.



Bemerkenswert ist auch hier die hohe thermische Stabilität der gespannten Tetracyclen. Kurzzeitpyrolysen bei 485°C

erbrachten keinerlei Hinweise auf Isomerisierungsprodukte, ab 500°C trat Zersetzung auf.

Weitere Hexahomobenzolderivate sind bisher nicht bekannt, wenn man vom homologisierten Triquinacen 36 (63) absieht, dessen geometrische Voraussetzungen für eine Isomerisierung aber wegen der durch die Überbrückung hervorgerufenen Aufweitung des Neunrings noch ungünstiger sind.

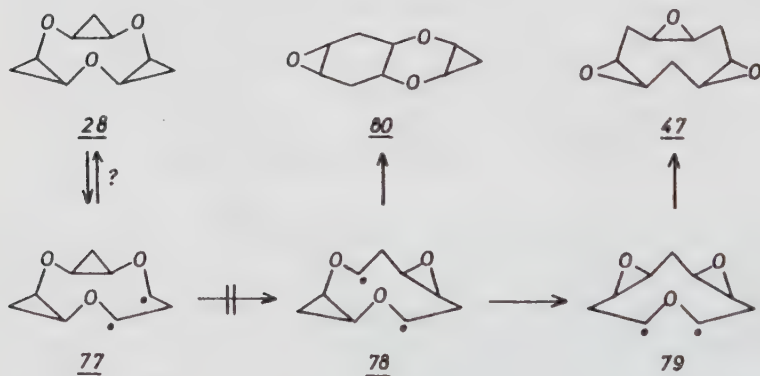
Das zu einer degenerierten Hexahomobenzolumlagerung potentiell befähigte Triepoxid 76 ließ sich von R. PRAGER nicht durch Oxidation des Trioxacyclononatriens 12 synthetisieren (101). Die Empfindlichkeit von Enolätherepoxiden, besonders gegenüber Säuren, ist bekannt, und es existieren nur wenige Beispiele (102).



2.2.4.2. Thermolyse der Hexahomobenzole

Mit der erfolgreichen Synthese der valenzisomeren Trioxa- α/π -hexahomobenzole 28 und 47 war die Möglichkeit gegeben, ihre gegenseitige thermische Konvertierbarkeit zu überprüfen. Analysenreine Proben beider Verbindungen wurden jeweils einer Kurzzeitpyrolyse (Verweilzeit ca. 1 sec) bei 450°C in einer Quarzapparatur unterworfen, der niedermolekulare Anteil des Thermolysats (95%) wurde gaschromatographisch untersucht. In keinem Fall konnte eine Umlagerung beobachtet werden, wegen der deutlich unterschiedlichen Retentionszeiten konnte die Erfassungsgrenze für potentielle Isomerisierungsprodukte auf 0.1% gesenkt werden. Eine noch stärkere thermische Aktivierung bis 600°C erbrachte lediglich einen höheren Anteil an Zersetzungsprodukten.

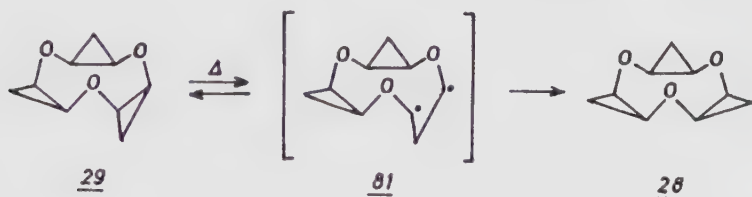
Neben dem nicht unerwarteten Ausbleiben einer als konzentrierte Reaktion erlaubten $3\sigma \rightarrow 3\sigma$ -Isomerisierung bei der Thermolyse der Trioxahexahomobenzole 28 und 47 überrascht immerhin das Fehlen von Produkten wie z.B. 80, die sich von dipolaren oder diradikalischen Zwischenstufen wie 78 ableiten lassen. Da Sauerstoffs substituenten radikalische Zentren um mindestens 4 kcal/mol stabilisieren (103), sollte die Öffnung zum symmetrischen Diradikal 77 der energetisch bevorzugte Prozeß sein. In diesem Falle wäre das Ausbleiben einer Isomerisierung auf die günstigere Rekombination zum Ausgangsprodukt zurückzuführen.



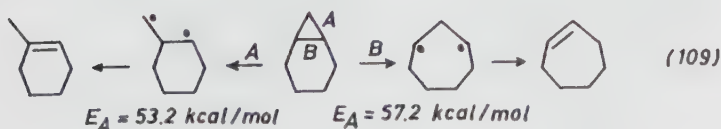
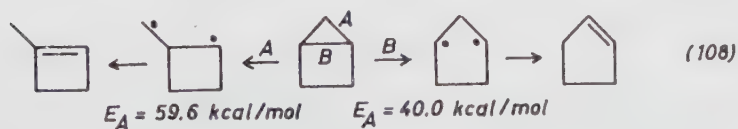
Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurden sorgfältig vorgereinigte Proben des endo,exo,exo-Trisaddukts 29 gleichfalls einer Gasphasenthermolyse (400°C , Verweilzeit 1 sec) unterworfen. Der niedermolekulare Anteil des Thermolysats enthielt laut gaschromatographischer Analyse 29 als Hauptanteil (90%), daneben mindestens fünf weitere Produkte, von denen einem aufgrund der physikalischen Daten (IR, Schmp., GC-Retentionszeit) die Struktur des all-exo-Addukts 28 zugeschrieben werden muß. Wegen der geringen Ausbeuten und Trennschwierigkeiten wurde auf eine Untersuchung der restlichen Isomeren verzichtet, das Triepoxid 47 wird nicht gebildet.

Auch Variationen der Thermolysebedingungen (Verweilzeit: bis 10 sec; Temperatur: bis 600°C) brachten keine signifikanten Änderungen in der Produktverteilung des niedermolekularen Anteils.

Eine Erklärungsmöglichkeit für das Verhalten von 29 bei thermischer Aktivierung bietet die partielle Inversion des intermediär auftretenden Diradikals 81 und anschließende Rekombination zu 28.



Thermische cis/trans-Isomerisierungen von Cyclopropanen werden in Abhängigkeit von der Art der Substitution über radikalische (104) und zwitterionische (105) Zwischenstufen, oder über Resonanzhybride dieser Spezies (106) formuliert. Die Aktivierungsbarriere im Cyclopropan selbst wurde zu $E_A = 65.6$ kcal/mol bestimmt (107), allerdings liegt sie in $[n,1,0]$ Bicycloalkanen tiefer. Die Richtung der Spaltung ist dabei abhängig von der Ringgröße und den damit verbundenen Spannungsinkrementen.

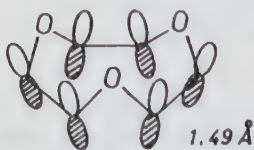


2.2.5. Diskussion

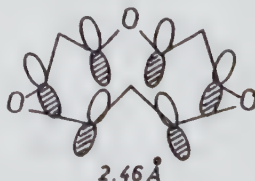
Die vorliegenden Ergebnisse lassen die Aussichten für die im Schema 2 angedeutete Sechselektronendelokalisation in den höheren Homologen des Benzols als äußerst gering erscheinen. Offensichtlich ist mit den cis-Tris- σ -homobenzolen eine obere Grenze erreicht, bei der eine homoaromatische Stabilisierung des Übergangszustands zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie führt.

Die Klassifizierung der Cycloreversion in cis-Bis- und cis-Tris- σ -homobenzolen als konzertierter Prozeß wird durch die deutlich erhöhte kinetische Stabilität der höheren Homologen unterstützt. Dabei geht die Argumentation ähnlich wie bei den trans-Bis- und trans-Tris- σ -homobenzolen dahin, daß zwar die geometrischen Voraussetzungen für eine Delokalisierung der Bindungselektronen im Übergangszustand sehr viel schlechter sind (vgl. Kap. 2.5.), andererseits aber im Falle von Mehrstufenprozessen die potentiellen diradikalischen oder dipolaren Zwischenstufen eine vergleichbare Stabilität aufweisen sollten (28 a).

Prinzipiell gelten für den Übergangszustand einer hypothetischen konzertierten Hexahomobenzolumlagerung die gleichen Symmetrievoraussetzungen wie beim cis-Tris- σ -homobenzol. Dies bedeutet beispielsweise, daß ein konzertierter Prozeß innerhalb der all exo-Verbindungen 28 und 47 wahrscheinlicher erscheint, obwohl antarafaciale elektrocyclische Prozesse mit zunehmender Ringgröße energetisch günstiger werden.



82



83

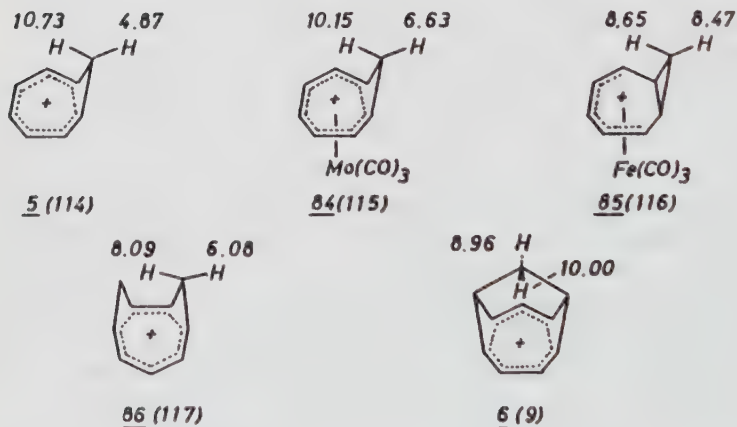
Vergleicht man jedoch die Geometrien der Übergangszustände 82 und 83 zu Beginn der Reaktion - als Basis dienen die Röntgenstrukturdaten des Benzoltrioxids 9 (110) und des Cyclononatriens 13⁺(73) -, so erkennt man, daß die Voraussetzungen für eine Überlappung der ausschwingenden Dreiringorbitale im Hexahomobenzol wegen der im Vergleich zum Tris-homobenzol um fast ein Å größeren Abstände sehr viel schlechter oder gar nicht gegeben sind. Erst spät auf der Reaktionskoordinate wäre eine wirkungsvolle Delokalisation möglich. Das gleiche gilt im Prinzip auch für die Tetra- und Penta-σ/π-homobenzole, so ergibt beispielsweise die Röntgenstrukturanalyse von 72 (111) für den Abstand der durch die Methylengruppe verbrückten C-Atome einen Wert von 2.45 Å. Diese Verbindungen besitzen zudem noch den Nachteil einer nicht ebenen Anordnung der sechs potentiellen Reaktionszentren.

⁺Die inzwischen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des Triepoxids 47 bestätigt den nichtbindenden Abstand von 2.46 Å in 83 (vgl. Anhang S. 161 f.).

2.3. Halogencarbenaddukte des Triens 12 als potentielle Vorstufen eines Trishomotropyliumkations

2.3.1. Einführung

Wie schon eingangs erwähnt, erfuhr das Konzept der Homoaromatizität seine eindrucksvollste Bestätigung auf dem Gebiet der ionischen Aromaten, und hier neben den Homocyclopropenylkationen im besonderen bei den Homotropyliumkationen. Der Stammkörper 5 wurde schon 1962 von PETTIT et al. durch Protonierung des Cyclooctatetraens synthetisiert und charakterisiert (8). Seitdem ist eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten und verbrückten Mono- (112) und Bishomotropyliumkationen (113) bekannt, von denen eine Auswahl mit den charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab 4 aufgeführt ist.



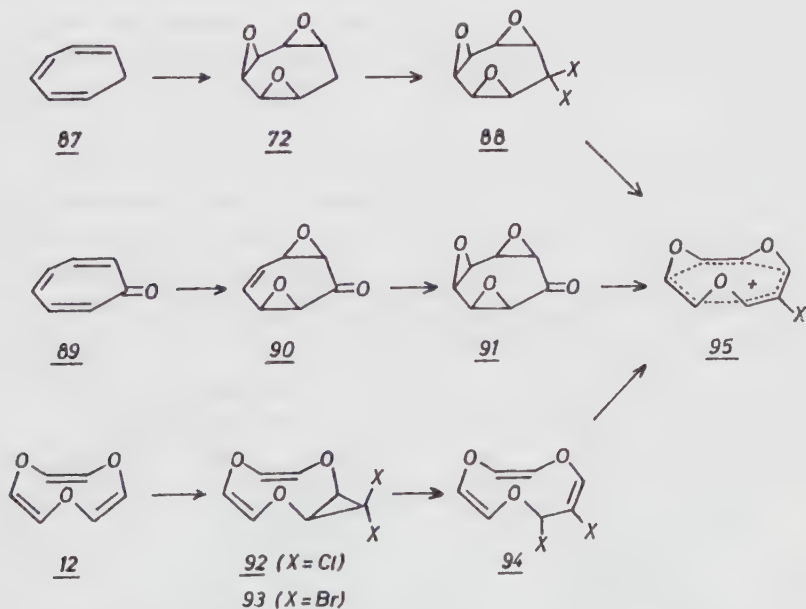
Tab.4: Ausgewählte Mono- und Bishomotropyliumkationen mit $^1\text{H-NMR}$ -Daten (τ -Werte)

Alle diese Verbindungen weisen mehr oder minder starke diamagnetische Ringstromeffekte auf, obwohl die Möglichkeit

zur Elektronendelokalisierung durch die gegenseitige Verdrillung der π -Orbitale eingeschränkt sein sollte.

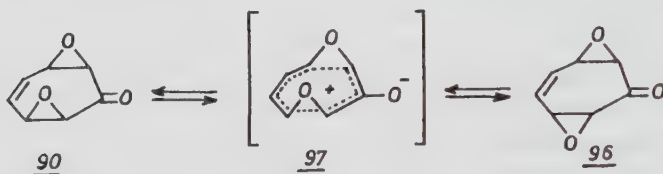
Bemerkenswert sind die Unterschiede der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Metallcarbonylkomplexe 84 und 85. Die Interpretation ist dahingehend, daß dem Molybdänkomplex 84 eine homoaromatische Struktur zugeschrieben wird, während der Eisenkomplex 85 neben einer Pentadienylkationeneinheit einen intakten Dreiring aufweist.

Ein Trishomotropyliumkation konnte bisher noch nicht erzeugt werden. Die Synthese eines Trioxaderivats 95 wird in unserem Arbeitskreis auf zwei verschiedenen Wegen in Angriff genommen, einmal ausgehend von den Siebenringepoxiden 72 bzw. 91 (σ -Route), zum anderen über die Dihalogencarbenaddukte 92 und 93 des Triens 12 (π -Route).



Bisher konnten ausgehend von 72 noch keine Derivate des in der 7-Stellung mit einer geeigneten Abgangsgruppe funk-

tionalisierten Tetracyclus 88 synthetisiert werden (111). Durch direkte Oxidation des Tropons 89 lassen sich die beiden isomeren Diepoxide 90 und 96 darstellen, deren bemerkenswerteste Eigenschaft ihre gegenseitige leichte Konvertierbarkeit darstellt, die eventuell über ein Bishomotropylium-zwitterion des Typs 97 als Zwischenstufe verläuft (118).



Voraussetzung dafür wäre allerdings ein Gleichgewicht zwischen der cisoiden und der transoiden Konformation in 97 mit einer Aufhebung des homoaromatischen Charakters im Übergangszustand, wobei die Möglichkeit dafür zweifelhaft ist (119).

Inzwischen gelang durch W. SEPPELT und C. RÜCKER auch die Synthese einiger Derivate von 88 und der drei isomeren Trioxatris- σ -homotropone (86 a, 111). Versuche zur Erzeugung von 95 aus 88 oder durch Protonierung von 91 stehen noch aus.

Auf einige in jüngster Zeit publizierte Arbeiten zur Synthese von überbrückten Trishomotropyliumkationen wird in Kap. 2.4. eingegangen.

Die erfolglosen Versuche zur Erzeugung eines Heptahomotropyliumkations 99 aus 98 sollen hier nur am Rande erwähnt werden (120).

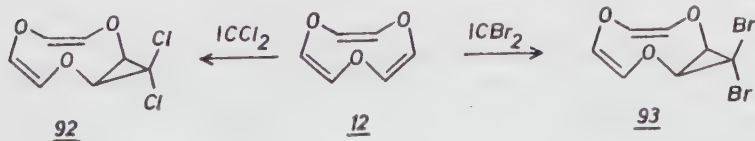


Von der historischen Entwicklung her ist jedoch bemerkenswert, daß die maximal homologisierten "Perhomoaromaten" wie 49 und 99 zu den ersten Verbindungen gehören, bei denen WINSTEIN schon 1959 eine Stabilisierung durch Delokalisierung der Elektronen postulierte (1 a).

2.3.2. Dihalogencarbenaddukte des Triens 12

Zur Erzeugung von Dihalogencarbenen hat sich neben den konventionellen Methoden von DOERING (121) und SEYFERTH (122) in den letzten Jahren die von MAKOSZA eingeführte Variante (123) der phasentransferkatalysierten Reaktion (124) durchgesetzt; zum einen wegen der problemlosen experimentellen Durchführung, zum anderen wegen der teilweise besseren Ausbeuten. Dabei wird das Substrat zusammen mit dem Haloform in einem organischen Lösungsmittel vorgelegt, als Base dient 50 proz. Natriumhydroxid, und als Katalysatoren werden im allgemeinen quartäre Ammoniumsalze verwendet, wobei der Katalysemechanismus noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt ist (125).

Als elektrophile Agentien (126) sollten die Dihalogencarbene mit elektronenreichen Enoläthern besser reagieren als mit nicht aktivierten Olefinen. Die Umsetzung des Triens 12 mit Haloform unter Makosza-Bedingungen verläuft glatt zu den Monoaddukten 92 und 93, von denen nur das erstere nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser in Form farbloser, bei 39°C schmelzender Kristalle anfällt.



Beide Addukte zersetzen sich in Substanz schon bei Raumtemperatur unter Braunfärbung, insbesondere die Dibromverbin-

ung 93 muß bei möglichst tiefen Temperaturen synthetisiert und aufgearbeitet werden.

Die einfachen ^1H -NMR-Spektren (Abb. 17 und 18) bedürfen keiner weiteren Interpretation. Sie belegen gemeinsam mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum, das vier Resonanzsignale aufweist, die zweizählige Symmetrie der Bicyclen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den dynamischen Prozessen beruht, die schon für das Methylencarbenaddukt 25 beschrieben wurden (vgl. Kap. 2.2.1.5.). Die Chlorsubstituenten scheinen dabei keinen großen Einfluß auf die Flexibilität des Systems zu haben, das Spektrum von 92 ist bis -100°C temperaturunabhängig.

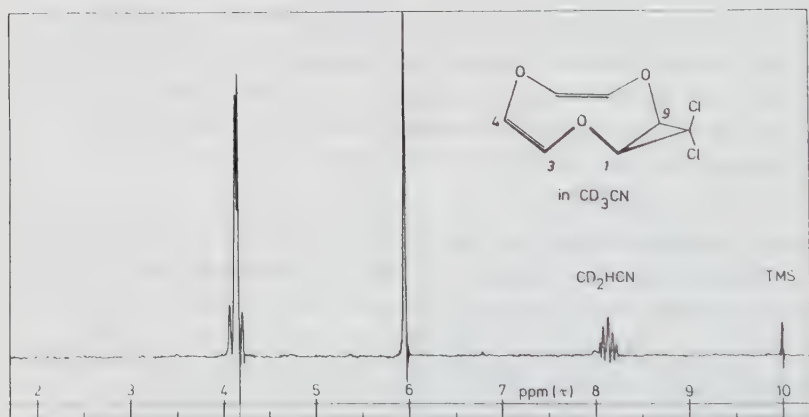


Abb. 17: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 92

$\tau = 4.12$	$\underline{\text{AB}}$, 3(7)-H oder 4(6)-H	
$= 4.20$	$\underline{\text{AB}}$, 4(6)-H oder 3(7)-H	$J_{\text{AB}} = 3.5 \text{ Hz}$
$= 5.96$	s, 1(9)-H	

^1H -NMR-Daten von 93 (Abb. 18):

$\tau = 3.96$	$\underline{\text{AB}}$, 3(7)-H oder 4(6)-H	
$= 4.08$	$\underline{\text{AB}}$, 4(6)-H oder 3(7)-H	$J_{\text{AB}} = 3.5 \text{ Hz}$
$= 5.83$	s, 1(9)-H	

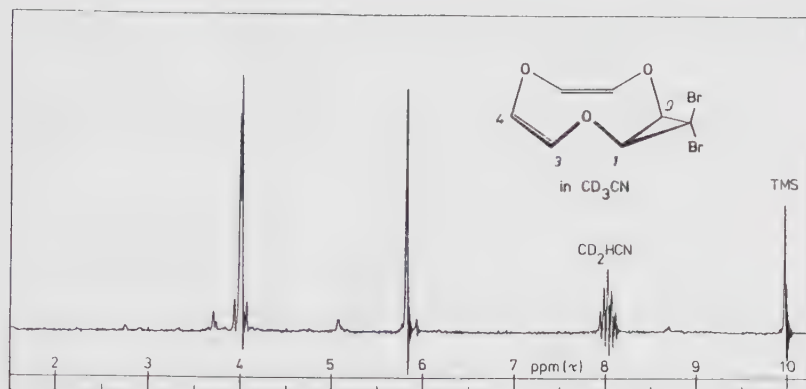
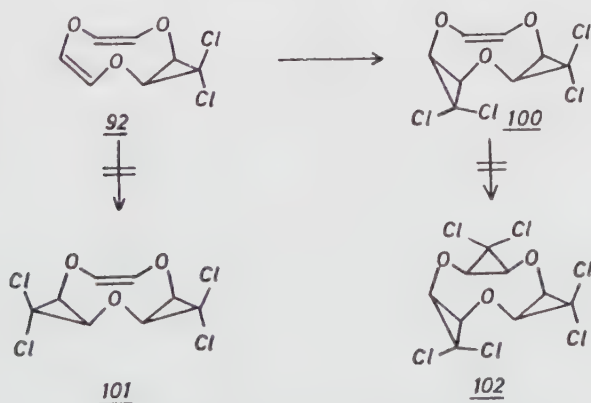


Abb. 18: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 93

Wird 92 oder auch das Trien 12 mit überschüssigem Chloroform nach der Makosza-Methode umgesetzt, so erhält man als einziges Produkt das exo,endo-Bisaddukt 100, dessen ^1H -NMR-spektrum in Abb. 19 wiedergegeben ist.



Weder ein all exo-Bisaddukt 101 noch ein Trisaddukt 102 konnte nachgewiesen werden; letzteres konnte auch nach län-

geren Reaktionszeiten und Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht erhalten werden.

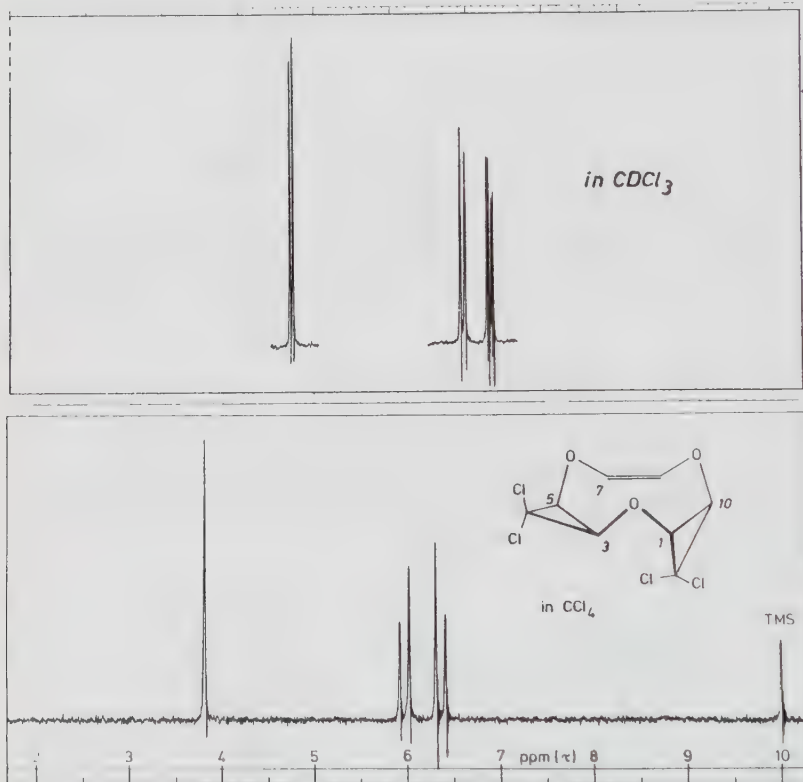
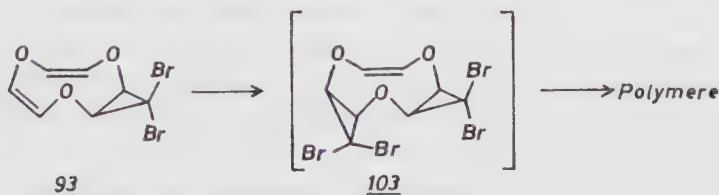


Abb. 19: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 100 (unten) und unter Zusatz des chiralen Shiftreagenzes (100 MHz, oben)

$\tau = 3.85$ s, 7(8)-H
 $= 6.00$ AB, 1(3)-H oder 5(10)-H $J_{AB} = 6.0$ Hz
 $= 6.40$ AB, 5(10)-H oder 1(3)-H

Die Strukturzuordnung von 100 wurde wie beim *exo,endo*-Bisaddukt 27 (vgl. Kap. 2.2.1.2.) mit dem paramagnetischen, chiralen Verschiebungsreagenz Tris-[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-*d*-camphorato]-europium abgesichert (Abb. 19). Man erhält die Spektren zweier diastereomerer Solvatationskomplexe.

Setzt man das Trien 12 mit überschüssigem Bromoform bei 0°C um, so lassen sich auch nach sorgfältiger, schonender Aufarbeitung keine definierten Produkte mehr isolieren. Aus der Tatsache, daß weder die Ausgangsverbindung noch das Monoaddukt 93 nachweisbar sind, muß man schließen, daß zwar ein Bisaddukt 103 gebildet wird, welches sich aber unter den Reaktionsbedingungen vollständig zersetzt.



Die Parallelen zur Reaktion mit Methylencarben liegen auf der Hand (vgl. Kap. 2.2.1.). Die Stereoselektivität zumindest des Zweitangriffs, d.h. die Bevorzugung des *exo,endo*-Bisaddukts ist bei der Dichlorcarbenaddition noch ausgeprägter.

Überraschend und nicht einfach zu interpretieren ist der Umstand, daß mit Dichlorcarben auch unter drastischen Bedingungen kein Trisaddukt 102 gebildet wird. Nach Modellbetrachtungen ist in keiner der möglichen Konformeren von 100 die Doppelbindung sterisch so abgeschirmt, daß ein Drittangriff erheblich erschwert scheint (vgl. Schema 3). Mit Sicherheit spielen jedoch neben den konformationellen Gegebenheiten die vier voluminösen Chlorsubstituenten eine entscheidende Rolle, da das Monoaddukt 25 unter den üblichen

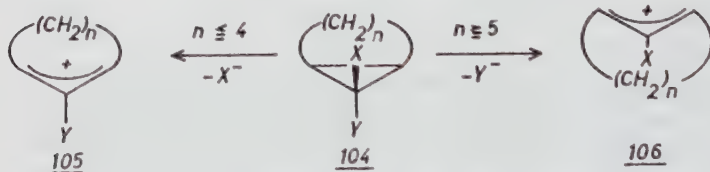
Makosza-Bedingungen in glatter Reaktion noch zweimal Dichlorcarben addiert (vgl. Kap. 2.3.4.).

2.3.3. Thermische Umlagerung der Dihalogencarbenaddukte

2.3.3.1. Einführung

Bei den Bicyclen 92 und 93 standen nun auf der π -Route zum Trioxatrishomotropylkation 95 die direkten Vorstufen zur Verfügung. Somit lag es nahe, das thermische Verhalten dieser Verbindungen zu untersuchen, um zunächst einmal Aufschluß zu gewinnen über die Leichtigkeit der erwarteten disrotatorischen Dreiringöffnung unter Abspaltung eines Halogenidions. Diese nach dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie (31) erlaubte Reaktion kann im Falle von Dreiringen mit zwei nucleofugen Abgangsgruppen auch auf zwei sterisch verschiedene Arten erfolgen, nämlich unter Einwärtsdrehung zu einem cis,cis-Allylkation oder durch Auswärtsdrehung zu einem trans,trans-Allylkation (127).

Beide Möglichkeiten sind elektronisch gleichberechtigt, die Drehrichtung ist abhängig von der Energie des Übergangszustands und damit im Falle von bicyclischen Verbindungen von Faktoren wie Ringspannung, Torsionsspannung und transannularer Spannung.



Aus den Ergebnissen von Solvolyseexperimenten an Bicyclo $[n,1,0]$ Systemen vom Typ 104 schloß SCHÜLLKOPF (128), daß in Bicyclen mit $n \geq 5$ die Auswärtsdrehung zum trans,trans-

Allylkation 106 bevorzugt ist, während bei kleineren Ringen das cis,cis-Allylkation 105 dominiert.

Das 10,10-Dibromobicyclo [7,1,0] decan scheint das kleinste bicyclische Alkan zu sein, welches eine konzertierte, rein thermische Umlagerung unter disrotatorischer Öffnung des Dreirings nach außen zum trans-Olefin eingeht (129).

2.3.3.2. Thermolyse der Monoaddukte 92 und 93

Die thermische Umlagerung der Monoaddukte 92 und 93 in Acetonitril bei 80 bzw. 60°C verläuft in beiden Fällen nach dem gleichen Schema, den Endprodukten schreiben wir aufgrund der spektralen Eigenschaften (Kap. 2.3.3.4.) die Struktur der p-Dioxenderivate 107 und 108 zu.

Auffallend ist der deutliche Lösungsmittelleffekt beim Übergang von unpolaren zu polaren Solvenzien. Während die Ringöffnung von 92 in Diphenyläther Temperaturen um 140°C erfordert, läßt sie sich in Acetonitril schon bei 80°C erzwingen. Da das Bromidion die bessere nucleofuge Abgangsgruppe darstellt, lagert das Dibromcarbenaddukt 93 im Vergleich mit 92 unter wesentlich mildereren Bedingungen um, was die Synthese und Isolierung von 93 nicht unerheblich erschwert. In Acetonitril treten Öffnungsprodukte schon bei Raumtemperatur auf; der Lösungsmittelleffekt kommt dadurch zum Ausdruck, daß 93 in siedendem CCl₄ stabil ist⁺.

Beide p-Dioxenderivate fallen als Öle mit hoher Polymerisationsneigung an, insbesondere die Dibromverbindung 108 zerfällt in Substanz auch bei tiefen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit in unspezifischer Weise. Die Stabilität von 107 ist ausreichend, um in geringen Ausbeuten die Dar-

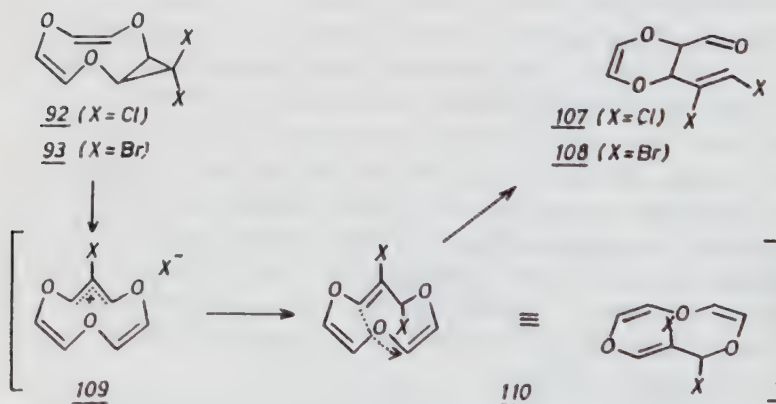
⁺Für einen Vergleich der thermischen Stabilitäten der Dihalogencarbenaddukte von 12 und der von O. SCHWEIKERT synthetisierten Addukte des p-Dioxens und p-Dioxins (130) siehe Kap. 2.4.

stellung des Semicarbazons zu erlauben, nachdem Oxidationsversuche zur Carbonsäure gescheitert waren.

Die Instabilität der p-Dioxenderivate 107 und 108 läßt sich mit einer spektroskopisch nicht nachweisbaren Reversibilität (Gleichgewichtsanteil von 110 <3%) der Hetero-Cope-Umlagerung (131) und der leichten Hydrolysierbarkeit des α -Halogenäthers 110 plausibel erklären.

2.3.3.3. Umlagerungsmechanismus

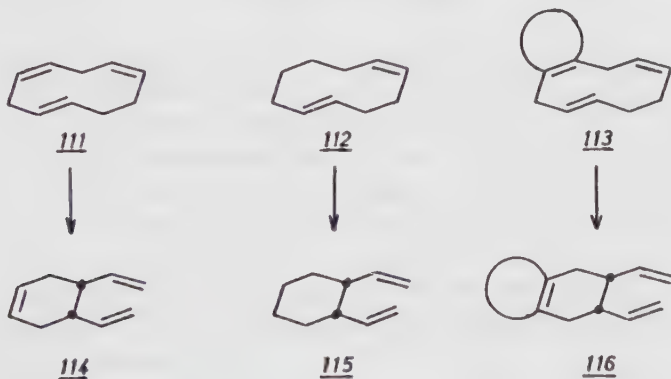
Der von uns vorgeschlagene Umlagerungsmechanismus ergibt sich in erster Linie aus der p-Dioxenstruktur der Endprodukte 107 und 108.



Der erste Schritt beinhaltet die disrotatorische Ringöffnung unter Auswärtsdrehung zum trans,trans-Allylkation 109, das sich zum Trioxacyclodecatrienderivat 110 stabilisiert. Der 1,2-Halogenshift sollte aus sterischen Gründen in der Weise ablaufen, daß der Angriff des Halogenidions von der Rückseite her erfolgt. Die zum Endprodukt führende Schlüsselreaktion ist schließlich eine Cope-Umlagerung im 1,5-Dien-Teil des Zehnrings.

Obwohl die als Zwischenstufen postulierten Spezies 109 und 110 in der ^1H -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion nicht nachweisbar sind, lassen sich durchaus bestimmte Aussagen über ihre Struktur treffen. So sollte die neu entstehende olefinische Doppelbindung in 110 mit großer Sicherheit trans-Konfiguration besitzen, was sich aus der Leichtigkeit der nachfolgenden Cope-Umlagerung ergibt.

Beispiele für derartige Umlagerungen in mittleren Ringen mit einer 1,5-Dienstruktureinheit (132), insbesondere in Zehnringen (133), sind in der Literatur wohlbekannt. Sie verlaufen teilweise schon bei Raumtemperatur, Voraussetzung ist allerdings die trans-Konfiguration mindestens einer Doppelbindung.



So ergeben die Isocyclen 111, 112 und 113 in praktisch quantitativer Ausbeute bei geringer thermischer Aktivierung die zu den p-Dioxenderivaten 107 und 108 strukturell analogen cis,cis-Divinylcyclohexane bzw. -hexene 114, 115 und 116 (117, 133). Die Cope-Umlagerung des cis,cis-Cyclodeca-1,5-diens erfordert dagegen erheblich drastischere Bedingungen (134), nach 44.5 h bei 125°C sind nur etwa 3% isomerisiert.

Voraussetzung für eine trans-Anordnung der neu entstehenden Doppelbindung in 110 ist natürlich eine disrotatorische Dreiringöffnung in 92 und 93 unter Auswärtsdrehung und Eliminierung des zu den Cyclopropanprotonen syn-ständigen Halogenatoms. Offenbleiben muß allerdings die Frage, ob tatsächlich ein Ionenpaar 109 entsteht, oder ob praktisch synchron mit der Öffnung der 1,2-Halogenshift auftritt. Für diese Annahme spricht nicht zuletzt, daß bei Solvolysenversuchen mit 92 in wäßrigem Acetonitril und in Äthanol unter Zusatz von Silbersalzen das Chloridion nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß abgefangen werden konnte; als Hauptprodukt wurde jeweils 107 identifiziert (135).

2.3.3.4. Struktur der Thermolyseprodukte

Die Struktur eines p-Dioxenderivats für die Thermolyseprodukte 107 und 108 ergibt sich in erster Linie aus den Kernresonanzspektren dieser Verbindungen. Insbesondere die chemischen Verschiebungen und CH-Kopplungskonstanten im ^{13}C -NMR-Spektrum von 107 stimmen sehr gut mit den entsprechenden Werten im p-Dioxen 117 selbst überein.

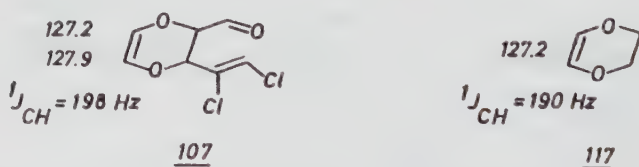


Abb. 20 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 107, die Zuordnung der Signale ist durch Doppelresonanzexperimente abgesichert. Die Aldehydfunktion wird durch die exponierte Lage des Protons bei $\tau = 0.44$ und durch die Carbonylschwingung im IR-Spektrum bei 1732 cm^{-1} angezeigt. Das Proton der exocyclischen Doppelbindung bei $\tau = 3.28$ ergibt aufgrund der Allylkopplung von 1.7 Hz mit 6-H ein Dublett.

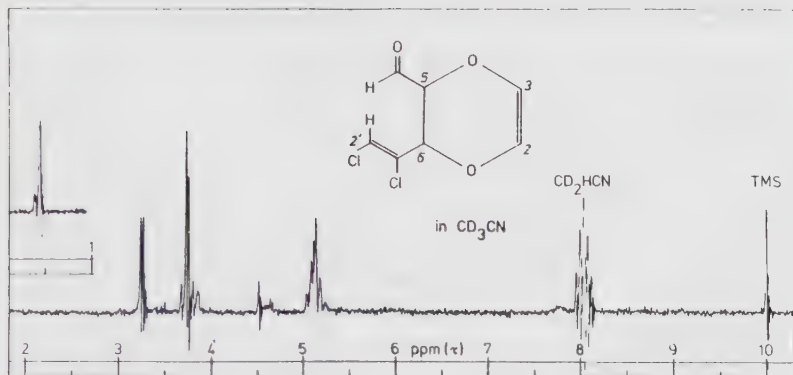


Abb. 20: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 107⁺

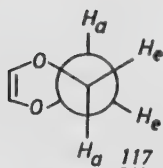
$\tau = 0.44$	m, CHO	
$= 3.28$	d, $2'-\text{H}$	$J_{2',6} = 1.7 \text{ Hz}$
$= 3.74$	AB , $2-\text{H}$ oder $3-\text{H}$	$J_{\text{AB}} = 3.0 \text{ Hz}$
$= 3.81$	AB , $3-\text{H}$ oder $2-\text{H}$	
$= 5.05-5.23$	m, $5(6)-\text{H}$	

Zwei Fragen zur Stereochemie bleiben noch offen:

- die Stellung der Substituenten an C-5 und C-6;
- die Stellung der Chloratome an der exocyclischen Doppelbindung.

Aus Tieftemperaturmessungen am p-Dioxen 117 ergeben sich die folgenden vicinalen Kopplungskonstanten (136):

⁺Wahrscheinlich enthält das Thermolysat noch geringe Mengen (ca 10%) eines zweiten Isomeren (Signale bei $\tau = 0.40$ und 3.45), womit sich ähnliche Verhältnisse wie bei der Dibromverbindung 108 ergeben.



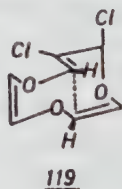
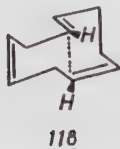
$$J_{a,a} = 10.0 \text{ Hz}$$

$$J_{e,a} = 1.1 \text{ Hz}$$

$$J_{e,e} = 2.0 \text{ Hz}$$

Nach Doppelresonanzexperimenten bei 100 MHz resultiert für $J_{5,6}$ in 107 ein Wert von 3.0 Hz (vgl. Tab. 5). Dies wäre vereinbar sowohl mit einer cis-Stellung (e,a) der Protonen, als auch mit einer trans-Anordnung (e,e), wobei die beiden voluminösen Substituenten allerdings quasi-diaxial stünden.

Eine Lösung der sterischen Probleme allein aufgrund der spektroskopischen Daten erscheint problematisch. Mit Einschränkungen läßt sich jedoch eine Zuordnung treffen anhand der Geometrie des Übergangszustands der Cope-Umlagerung, die für Zehnringsysteme bekannt ist (133).



Danach verläuft die Umlagerung über eine "Vierzentrenanordnung" 118 (137), in der die beiden Sechsringe jeweils eine energetisch günstige Sesselform einnehmen können. Dies führt zu einer cis-Anordnung der beiden resultierenden Vinylgruppen. Der Einfluß der drei Heteroatome auf die Geometrie des Übergangszustands 119 dürfte dafür verantwortlich sein, daß in untergeordnetem Maße über eine "Sechszentrenanordnung" auch das trans-Isomere gebildet wird. Dies gilt insbesondere für die Dibromverbindung 108.

Deren ^1H -NMR-Rohspektrum ist in Abb. 21 wiedergegeben.

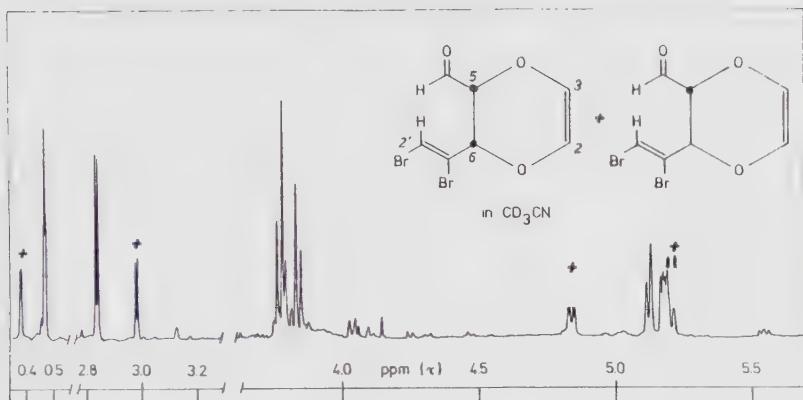


Abb. 21: 180 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 108 a und b (Rohspektrum, FT-Technik), die mit + markierten Signale entsprechen dem Isomeren 108 b.

108 a (75%):

$\tau = 0.47$	m, CHO	
$= 2.83$	d, $2'\text{-H}$	$J_{2',6} = 1.5 \text{ Hz}$
$= 3.77$	AB, 2-H oder 3-H	$J_{AB} = 3.5 \text{ Hz}$
$= 3.85$	AB, 3-H oder 2-H	$J_{5,6} = 3.5 \text{ Hz}$
$= 5.10\text{-}5.20$	m, 5(6)-H	

108 b (25%):

$\tau = 0.38$	m, CHO	
$= 2.98$	d, $2'\text{-H}$	$J_{2',6} = 1.4 \text{ Hz}$
$= 4.84$	dd, 6-H	$J_{5,6} = 3.0 \text{ Hz}$
$= 5.20$	br. d, 5-H	

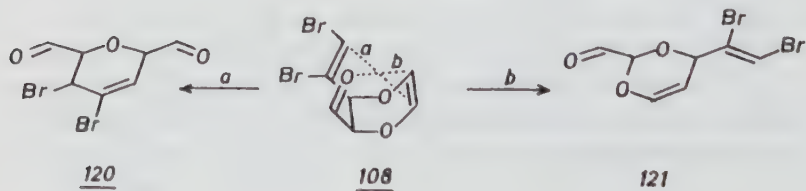
Das AB-System von 2(3)-H verschwindet unter dem entsprechenden Signal von 108 a.

Neben geringen Verunreinigungen - wegen der Empfindlichkeit der Substanz konnte nur ein Rohspektrum aufgenommen werden - erkennt man die Signale zweier Isomeren, die Integration ergibt ein Verhältnis von ca. 3:1. Ein Vergleich mit dem Spektrum von 107 belegt den völlig analogen strukturellen Aufbau.

Die Protonen der Aldehydgruppe und der exocyclischen Doppelbindung beider Isomeren sind jeweils deutlich separiert und im Aufspaltungsmuster identisch. Die olefinischen Sechsringsprotonen von 108 b werden durch das AB-System der Hauptkomponente 108 a teilweise überlagert.

Die deutlichsten Unterschiede treten im Bereich der Methinprotonen auf, was zu dem Schluß führt, daß es sich bei dem Gemisch um cis/trans-Isomere in den Positionen 5 und 6 des Sechsrings handelt. Während diese Protonen in 108 a Anlaß geben zu einem relativ engen, durch Fernkopplungen verbreiterten AB-Quartett, so beträgt die Differenz der chemischen Verschiebungen dieser Protonen in 108 b 0.36 ppm. Dem Dublett von Dubletts bei $\tau = 4.84$ entspricht somit 6-H, das Resonanzsignal von 5-H bei $\tau = 5.20$ ist teilweise verdeckt.

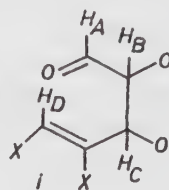
Für das in geringerer Konzentration vorliegende Isomer sind theoretisch auch noch die zwei Strukturen 120 und 121 in Betracht zu ziehen. Beide könnten aus 108 durch Cope-Umlagerungen entstehen, wobei über den Reaktionsweg a die exocyclische Doppelbindung und über den Weg b die Carbonylfunktion partizipiert.



Beide Alternativstrukturen sind jedoch nicht mit den beobachteten chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten im ^1H -NMR-Spektrum in Einklang zu bringen.

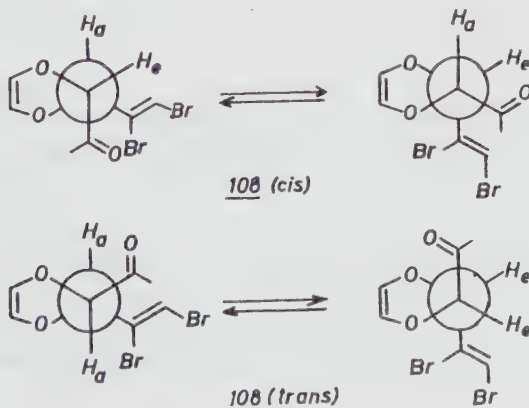
Die spektroskopischen Daten erlauben eine vollständige Analyse der Kopplungskonstanten im für die Zuordnung wichtigen Strukturelement i (Tab. 5) und damit in begrenztem Umfang auch eine Aussage über die bevorzugte Konformation.

	J_{AB}	J_{BC}	J_{CD} (Hz)
<u>107</u>	1.0	3.0	1.7
<u>108 a</u>	1.0	3.5	1.5
<u>108 b</u>	1.0	3.0	1.4
<u>122</u>	2.0	5.5	1.6



Tab. 5: Kopplungskonstanten der Cope-Umlagerungsprodukte

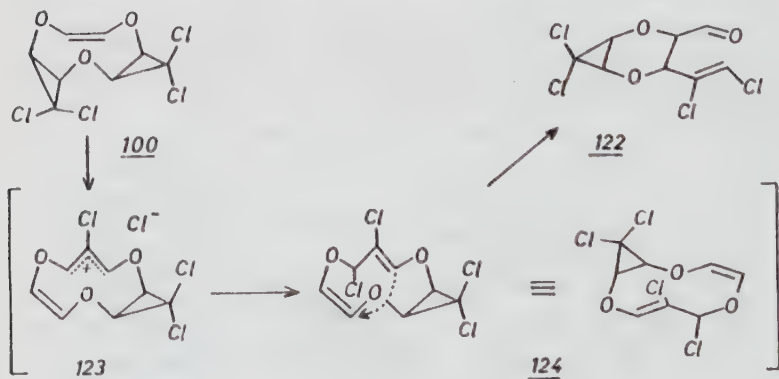
Sowohl das cis- als auch das trans-Isomere können in zwei Konformationen vorliegen. Die Bestimmung einer Vorzugskonformation im cis-Isomeren ist nicht möglich, da 5-H und 6-H in jedem Fall äquatorial/axial stehen, was mit der relativ kleinen Kopplungskonstante übereinstimmt. Im Falle des trans-Isomeren scheint die Konformation mit diäquatorialständigen 5-H bzw. 6-H bevorzugt zu sein, bei einer diaxialen Stellung sollte man eine erheblich größere Kopplungskonstante erwarten (136).



Mit der annähernd diaxialen Stellung der beiden voluminösen Substituenten ist in diesem System also offenbar keine schwerwiegende sterische Wechselwirkung verbunden, was eine Parallele in ähnlichen Verbindungen findet. So wird z.B. im trans-5,6-Dichlor-p-dioxan auf der Basis verschiedener spektraler Daten (138) ebenfalls eine diaxiale Stellung der Chloratome in Lösung postuliert, eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Vorzugskonformation auch im Kristall (139). Somit ist allein aufgrund der NMR-Spektren eine strukturelle Zuordnung der isomeren Thermolyseprodukte nicht möglich, was natürlich ebenfalls für die Dichlorverbindung 107 gilt. Aufgrund der mechanistischen Überlegungen ist jedoch für die Hauptkomponenten die cis-Anordnung der Substituenten wahrscheinlicher.

2.3.3.5. Thermolyse des Bisaddukts 100

Die Thermolyse des Bisaddukts 100 in siedendem Toluol ergibt neben wenig polymerem Material in einheitlicher Reaktion in 89 proz. Ausbeute den Bicyclus 122.



Sie verläuft somit in mechanistischer Hinsicht wahrscheinlich analog zu den Monoaddukten 92 und 93, d.h. unter disrotato-

rischer Öffnung eines Dreirings unter Auswärtsdrehung zum trans,trans-Allylkation 123, das sich zum Bicyclus 124 stabilisiert. Beide Zwischenstufen sind spektroskopisch nicht nachweisbar, die sich anschließende, schnelle Cope-Umlagerung führt zum Endprodukt 122.

Die relativ leichte Öffnung des Dreirings in 100 und auch in 92 ist in erster Linie auf den stabilisierenden Effekt der Sauerstoffatome zurückzuführen. Ganz allgemein erniedrigen Substituenten mit dem Dreiring benachbarten freien Elektronenpaaren die Aktivierungsbarriere bei der disrotatorischen Öffnung, dies wurde unter anderem überzeugend demonstriert an Cyclopropanolen (140), Cyclopropylaminen (141) und Cyclopropylcarbinylanionen (142)⁺.

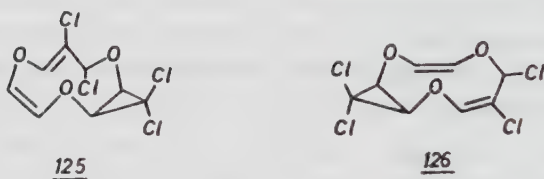
Auf die hohe Umlagerungstendenz von Halogencyclopropyläthern sind auch die Schwierigkeiten bei deren Synthese und Isolierung zurückzuführen (144).

Inwieweit stereoelektronische Faktoren bei der Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung von 92 und 100 eine Rolle spielen - ein maximaler Stabilisierungseffekt wird bei paralleler Anordnung der p-Orbitale am Sauerstoff- und Kohlenstoffatom erreicht (145) - ist wegen der hohen Mobilität dieser Verbindungen schwierig abzuschätzen.

Die Umlagerung von 100 in Acetonitril bei 60°C verläuft nicht einheitlich. Laut ¹H-NMR-Spektrum enthält das Thermolysat neben ca. 50% des Cope-Umlagerungsprodukts 122 noch mehrere nicht identifizierte Produkte. Chromatographische Trennversuche sowohl an Kieselgel als auch an Aluminiumoxid sowie thermische Belastung (Kurzwegdestillation) führten zu vollständiger Verharzung, so daß auf eine Identifizierung verzichtet werden mußte.

⁺Für Stabilisierungsenergien von Sauerstoffsubstituenten auf kationische Zentren in der Gasphase siehe (143).

Zwei alternative Mechanismen lassen sich zur Erklärung der Nebenprodukte heranziehen. Einmal kann sich das Kation 123 durch einen 1,2-Halogenshift auch in der Weise stabilisieren, daß ein Bicyclus 125 mit den zwei olefinischen Doppelbindungen in 1,4-Position entsteht. Daneben besteht natürlich die Möglichkeit, daß die disrotatorische Ringöffnung von 100 (partiell) unter Einwärtsdrehung erfolgt, was zu der Verbindung 126 mit zwei cis-konfigurierten Doppelbindungen führt.



Beide Produkte sind zu einer Cope-Umlagerung nicht befähigt, können jedoch weitere Folgeprodukte bilden, so z.B. durch Öffnung des verbliebenen Dreirings.

Die Struktur von 122 läßt sich problemlos aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 22) ableiten.

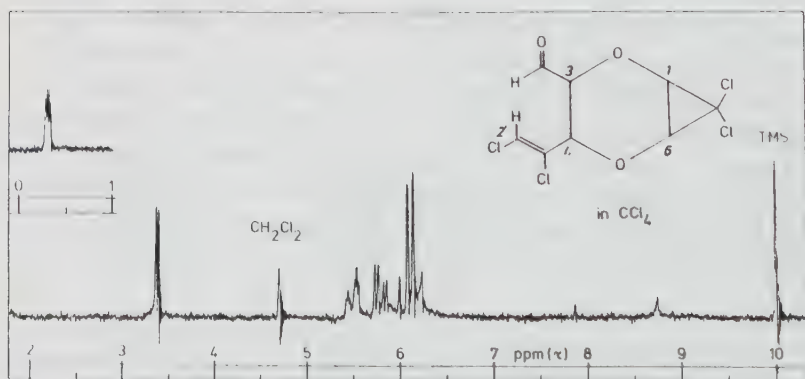


Abb. 22: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 122

$\tau = 0.32$	dd, $\underline{\text{CHO}}$	$J_{\underline{\text{CHO}},3} = 2.0 \text{ Hz}$
$= 3.42$	d, $2'-\text{H}$	$J_{\underline{\text{CHO}},4} = 1.0 \text{ Hz}$
$= 5.50$	ddd, $4-\text{H}$	$J_{2',4} = 1.6 \text{ Hz}$
$= 5.82$	dd, $3-\text{H}$	$J_{3,4} = 5.5 \text{ Hz}$
$= 6.07$	$\underline{\text{AB}}$, $1-\text{H}$ oder $6-\text{H}$	$J_{\text{AB}} = 5.3 \text{ Hz}$
$= 6.20$	$\underline{\text{AB}}$, $6-\text{H}$ oder $1-\text{H}$	

Die Zuordnung der Resonanzsignale ist durch Doppelresonanzexperimente abgesichert. Die Aldehydfunktion wird zusätzlich im IR-Spektrum durch die Carbonylschwingung bei 1732 cm^{-1} angezeigt. Auch die ^{13}C -NMR-Daten bestätigen den Strukturvorschlag, die Signale der beiden quartären C-Atome können jedoch wegen zu geringer Intensität nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Elementaranalyse des Semicarbazons ergibt korrekte Werte.

Offenbleiben muß auch hier wie bei den monocyclischen Analoga 107 und 108 die exakte sterische Anordnung der Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung und in den Positionen 3 und 4 des Sechsrings. Wie bei diesen Verbindungen favorisieren wir aus mechanistischen Gründen eine cis-Anordnung der Substituenten sowohl an C-3 und C-4, als auch an C-1' und C-2'. Die etwas aus dem Rahmen fallende Kopplung von 5.5 Hz zwischen 3-H und 4-H deutet auf einen höheren Gleichgewichtsanteil des Konformeren mit quasi-diaxialer Stellung der Protonen hin, läßt sich aber auch durch die besonderen geometrischen Verhältnisse des bicyclischen Systems erklären.

2.3.4. Weitere Carbenaddukte des Triens 12

Zur Untermauerung des vorgeschlagenen Umlagerungsmechanismus (vgl. Kap. 2.3.3.3.) wäre ein direkter Nachweis der postulierten Zwischenstufen vom Typ 109 bzw. 110 nützlich. Auf die Möglichkeiten zur Erzeugung des potentiell trishomom aromatischen Allylkations 95 wird weiter unten eingegangen (Kap. 2.4.). Die aus mechanistischen Gründen geforderte

disrotatorische Dreiringöffnung unter Auswärtsdrehung läßt sich jedoch überprüfen am Thermolyseverhalten der Monohaloderivate.

Die Reduktion der Dichlorverbindung 92 mit überschüssigem Tri-n-butyl-zinnhydrid (146) in siedendem Benzol führt in einheitlicher Reaktion zu einem Produkt, dem aufgrund der ^1H -NMR-Daten die Struktur 127 mit cis-Anordnung der Cyclopropanprotonen zugeschrieben werden muß.

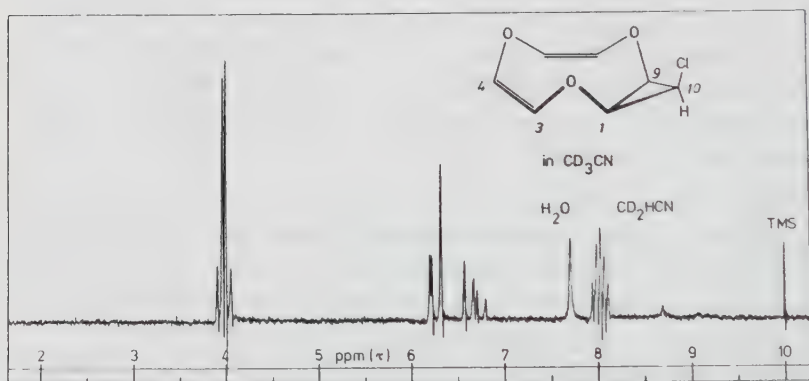


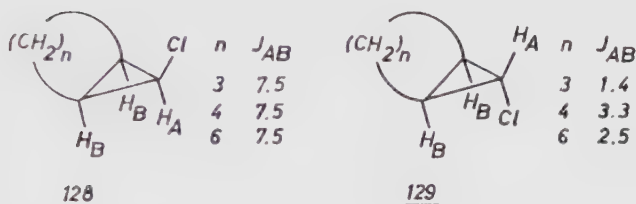
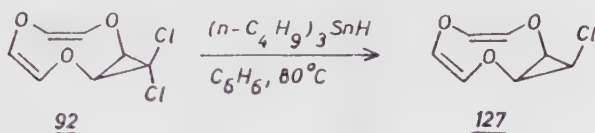
Abb. 23: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 127

$\tau = 3.92$	$\underline{\text{AB}}, 3(7)\text{-H oder } 4(6)\text{-H}$	$J_{\text{AB}} = 3.5 \text{ Hz}$
$= 4.05$	$\underline{\text{AB}}, 4(6)\text{-H oder } 3(7)\text{-H}$	$J_{\underline{\text{A}}_2\text{B}} = 7.0 \text{ Hz}$
$= 6.28$	$\underline{\text{A}}_2\text{B}, 1(9)\text{-H}$	
$= 6.67$	$\underline{\text{A}}_2\text{B}, 10\text{-H}$	

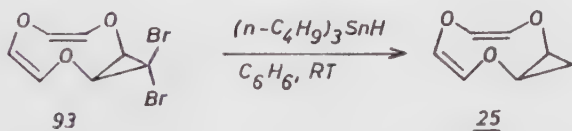
Das zweite mögliche Reduktionsprodukt mit trans-Stellung der Cyclopropanprotonen ist nicht nachweisbar.

Die sich aus dem A_2B -Teilspektrum (147) ergebende Kopplungskonstante von 7.0 Hz korreliert gut mit den Werten der entsprechenden Bicyclen 128 (148), die Verbindungen 129 mit

trans-ständigen Dreiringprotonen weisen durchweg kleinere Kopplungen auf.



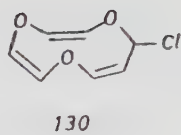
Die Reduktion der Dibromverbindung 93 mit Tri-n-butyl-zinnhydrid führt schon bei Raumtemperatur direkt zum auf unabhängigen Wege synthetisierten 25.



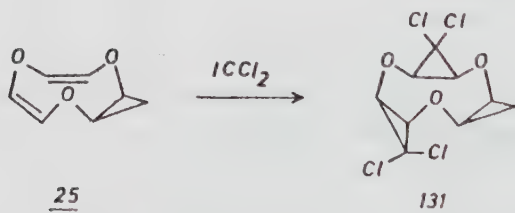
Das thermische Verhalten von 127 unterstützt den in Kap. 2.3.3.3. vorgeschlagenen Umlagerungsmechanismus. Nach dreistündigem Erhitzen in Acetonitril unter Rückfluß ist kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar, es lassen sich jedoch keine Produkte mit p-Dioxenstruktur oder andere definierbare Verbindungen feststellen.

Die disrotatorische Dreiringöffnung, die nach den erweiterten Woodward-Hoffmann-Regeln (127) unter Einwärtsdrehung erfolgen sollte, führt offenbar zu dem Trioxacyclodecatrien-

derivat 130 mit cis-Konfiguration aller Doppelbindungen, das nun nicht mehr die geometrischen Voraussetzungen für eine Cope-Umlagerung bietet (vgl. Kap. 2.3.3.3.), sondern sich unter den Reaktionsbedingungen in unspezifischer Weise zersetzt.



Eine Chance zum spektroskopischen Nachweis von Primäröffnungsprodukten des Typs 110 sollte die Thermolyse von halogenierten Trioxahexahomobenzolen bieten. Die Methylencarbenaddukte 25 und 27 lassen sich in der Tat mit Dichlorcarben unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse vollständig cyclopropanieren, was etwas überraschend ist angesichts der Unmöglichkeit, ein Trisdichlorcarbenaddukt 102 zu synthetisieren (Kap. 2.3.2.).



Die Strukturen sind durch die 1H -NMR-Spektren (Abb. 24 und 25) abgesichert. Das Fehlen von olefinischen Protonen unterstreicht den Hexahomobenzolcharakter beider Verbindungen, in Analogie zum Methylencarbenaddukt 29 (vgl. Kap. 2.2.1.5.)

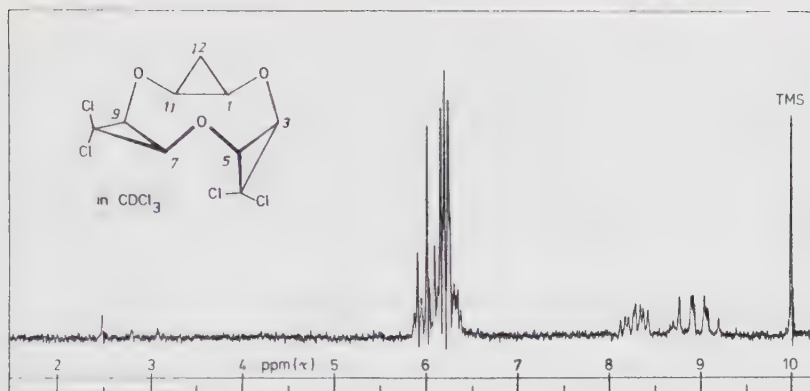


Abb. 24: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 131

$\tau = 5.85-6.38$ m, 1(3,5,7,9,11)-H
 $= 8.27$ mc, 12a-H
 $= 8.99$ mc, 12s-H

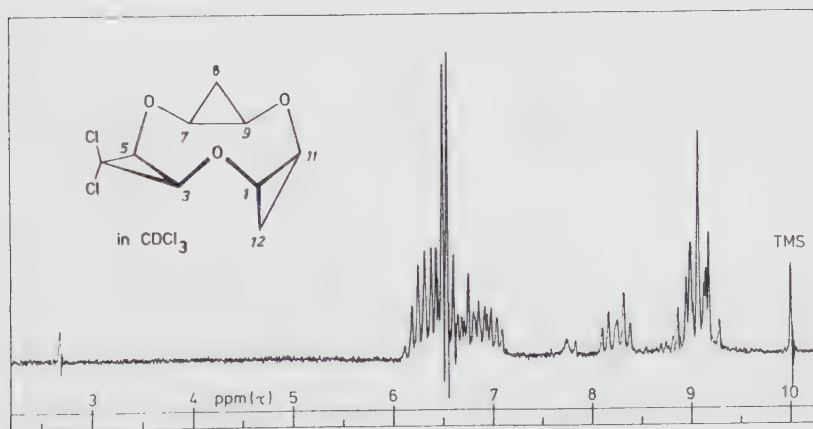


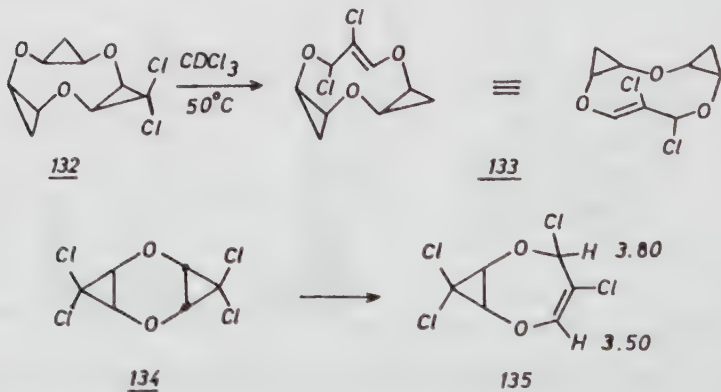
Abb. 25: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 132

$\tau = 6.08-7.15$ m, 1(3,5,7,9,11)-H
 $= 8.25$ mc, 12a-H
 $= 8.79-9.30$ m, 8a(8s,12s)-H

sollte die bevorzugte Konformation eine starre Krone sein. Dies wird auch durch die exponierte Lage des anti-ständigen Protons im endo-Dreiring von 132 bei $\tau = 8.25$ unterstützt.

In 131 belegt die Komplexität des Multipletts zwischen $\tau = 5.85$ und 6.38 , die auf zwei AB-Teilspektren zurückgeführt werden muß, die exo,endo-Anordnung der halogenierten Dreiringe. Die endo-Stellung eines Dichlorcyclopropanringes ist das erwartete Ergebnis angesichts der ausgeprägten Stereoselektivität beim Angriff des Dichlorcarbens in diesem System.

Die beiden kristallinen Endprodukte 131 und 132 sind in unpolaren Lösungsmitteln einige Zeit stabil, in Substanz zersetzen sie sich jedoch auch bei tiefen Temperaturen recht schnell.



Beide Verbindungen lassen sich thermisch unter außerordentlich milden Bedingungen umlagern, nach zweistündigem Erwärmen in CDCl_3 auf 50°C läßt sich jeweils kein Ausgangsprodukt

mehr feststellen. Dabei erfolgt die disrotatorische Dreiringöffnung in 132 beinahe einheitlich. Obwohl das Thermolysat eine tief braune Färbung annimmt, sind im ^1H -NMR-Rohspektrum nur relativ geringe Verunreinigungen (ca. 10%) zu erkennen (Abb. 26).

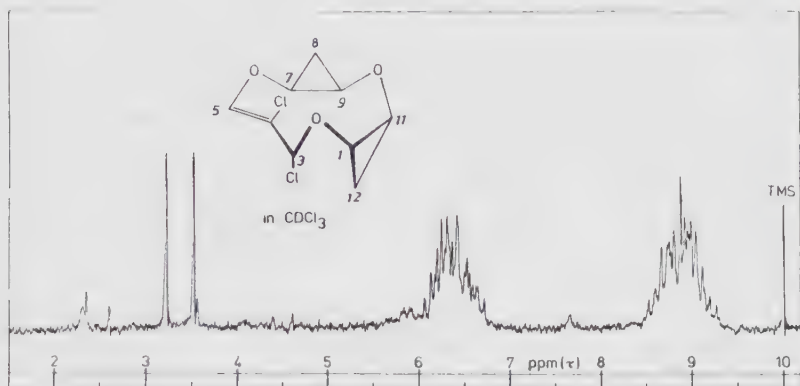


Abb. 26: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 133 (Rohspektrum)

$\tau = 3.20$	s, 3-H oder 5-H
$= 3.52$	s, 5-H oder 3-H
$= 6.05-6.71$	m, 1(7,9,11)-H
$= 8.50-9.27$	m, 8a(8s,12a,12s)-H

Die leichte Isomerisierung von 132 und 131 ist wahrscheinlich in erster Linie auf sterische Faktoren zurückzuführen. Daß in diesen konformativ fixierten Hexahomobenzolen durch die voluminösen Chloratome Kompressionseffekte hervorgerufen werden, wurde schon an anderer Stelle erörtert (Kap. 2.3.2.).

Der Umlagerungsmechanismus ist offensichtlich der gleiche wie beim Monoaddukt 92 und beim Bisaddukt 100, mit dem Unterschied, daß der Tricyclus 133 nun nicht mehr die Möglichkeit hat, sich über eine anschließende schnelle Cope-Umlagerung einem spektroskopischen Nachweis zu entziehen.

Die Dreiringprotonen erscheinen als breit aufgespaltene, komplexe Multipletts von geringem Aussagewert. Charakteristisch ist die tiefe Lage von 3-H und 5-H bei $\tau = 3.20$ und 3.52 , die jeweils als Singulett erscheinen, in guter Übereinstimmung mit der das gleiche Strukturelement enthaltenden Verbindung 135, die aus dem Dichlorcarbenaddukt 134 des p-Dioxins gewonnen wird (130).

Die trans-Konfiguration der olefinischen Doppelbindung in 133 favorisieren wir aus Analogiegründen (Kap. 2.3.3.3.), ein spektroskopischer Nachweis dafür existiert nicht.

Als α -Chloräther ist 133 nur in Lösung bei tiefer Temperatur einige Zeit stabil, in Substanz tritt sehr schnelle Verharzung ein, so daß auf eine weitere Charakterisierung verzichtet werden mußte.

Die Thermolyse von 131 führt zu einem komplexen Gemisch von Isomeren, die wegen der hohen Polymerisationstendenz nicht aufgetrennt werden konnten. Im ^1H -NMR-Rohspektrum sind neben den Signalen des nicht halogenierten Dreirings nur Resonanzen unterhalb von $\tau = 4.00$ festzustellen, wahrscheinlich werden beide Dichlorcyclopropaneinheiten disrotatorisch geöffnet, was allein theoretisch drei Isomere ergeben kann, ganz abgesehen von möglichen Folgeprodukten.

2.4. Diskussion und Ausblick

Bevor auf die Möglichkeiten und Chancen zur Erzeugung eines Trioxatrishomotropyliumkations 95 aus den Bicyclen 92, 93 und eventuell 127 näher eingegangen wird, soll im folgenden ein kurzer Überblick über Versuche zum Nachweis oder zur Erzeugung anderer Ionen mit potentiell trishomoaromatischem Charakter gegeben werden.

Die Trishomocyclopropenylkationen 136, 137 und 138 sind direkt nachgewiesen worden, die NMR-spektroskopischen Befunde sprechen eindeutig für eine delokalisierte Struktur. Frühere Arbeiten hatten aufgrund kinetischer Experimente schon eine homoaromatische Stabilisierung in diesem System wahrscheinlich gemacht (6).



136 (149)



137 (150)



138 (151)

Dagegen erbrachten H/D-Austauschversuche keinerlei Anzeichen für stabilisierende Wechselwirkungen zwischen der Cyclopropan- σ -bindung und dem Allylanionsegment in 139, einem potentiellen Trishomocyclopentadienylanion (152).



139



140



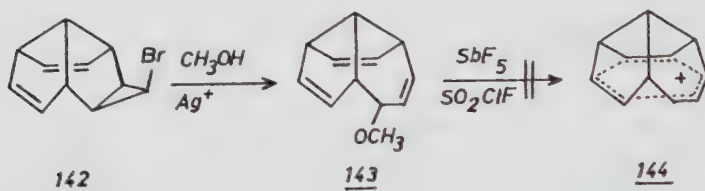
141

Die leichte Konvertierbarkeit des 10,10-Dibromotricyclo [7,1,0,0^{4,6}] decans zum entsprechenden Allen wird allerdings

auf eine trishomoaromatische Stabilisierung im Anion 140 zurückgeführt (153), ein direkter Nachweis dafür existiert jedoch nicht.

Ein Trishomotropyliumkation 141 als mögliche Zwischenstufe wird bei der Umsetzung des Cyclodeca-1,2,5,8-tetraens mit Quecksilber (II)-Salzen diskutiert (154), experimentelle Hinweise dafür sind allerdings nicht vorhanden.

In ersten Versuchen zum direkten Nachweis eines Trishomotropyliumkations wurde als Syntheseprinzip die in Kap. 2.3.1. beschriebene π -Route angewandt (155).



Ausgehend vom Monobromcarbenaddukt 142 des Triquinacens 33 wurde durch silberkatalysierte disrotatorische Dreiringöffnung in Methanol das Solvolysprodukt 143 dargestellt. Bei dessen Heterolyse im supersauren Medium ergibt sich jedoch laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse kein Hinweis auf die Existenz des Trishomotropyliumkations 144, vielmehr erhält man das temperaturabhängige Spektrum einer bis -150°C flexiblen oder rasch umlagernden Spezies, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte.

Die dreifach überbrückten und somit dem Triquinacen nahe verwandten ionischen Verbindungen 144 (156), 145 (157) und 146 (158) waren Gegenstand mehrerer in jüngster Zeit von PAQUETTE publizierter Arbeiten.

Trotz geeigneter Vorstufen gelang in keinem Fall der Nachweis oder die spektroskopische Identifizierung dieser Ionen,

geschweige denn der Nachweis einer effizienten, homoaromatischen Delokalisierung.



145

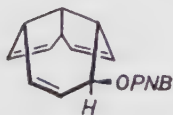


144



146

Auch die kinetischen Daten im hier besonders interessierenden Trishomotropyliumsystem liefern keinerlei Hinweise auf etwaige Stabilisierungseffekte. Die Solvolysengeschwindigkeiten der partiell hydrierten p-Nitrobenzoate 149 und 150 sind im Gegenteil sogar etwas größer als die der ungesättigten 147 und 148.



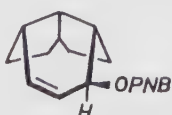
147

4.2



148

1.0 k_{rel}



149

43.2



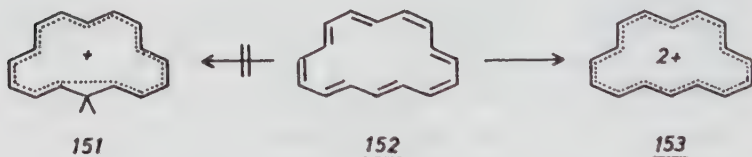
150

6.3

Nach HMO-Rechnungen (156, 157, 158) sollten die Wechselwirkungen zwischen den olefinischen und den ionischen Segmenten (ribbons) in jedem Fall stabilisierend wirken. Die gleiche Voraussage ergibt sich aus dem Konzept der "ribbon"-Topologie von GOLDSTEIN und HOFFMANN (159), nach der sich bei einer suprafacialen, pericyclischen Anordnung der "ribbons" eine elektronische Stabilisierung ergibt, wenn insgesamt $(4n+2)\pi$ -Elektronen beteiligt sind. Dieses qualitative Konzept erlaubt jedoch keine Aussagen über das Ausmaß der Wechselwirkungen.

Auch die in diesem System zwangsläufig bestehende Verkan-
tung der π -Orbitale - eine Überlappung ist nur unterhalb
der Ringebene möglich, was in gewisser Weise dem Übergangs-
zustand bei der $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Cycloreversion von cis-Tris- σ -homo-
benzolen ähnelt (vgl. Kap. 2.5.) - muß nicht unbedingt eine
Wechselwirkung verhindern, dieser Nachteil existiert auch
in den überbrückten Bishomotropyliumkationen 6 und 86.

Es liegen bisher noch keine quantitativen theoretischen Mo-
delle vor, anhand derer sich das Ausmaß der elektronischen
Wechselwirkungen in mehrfach unterbrochenen aromatischen
Perimetern abschätzen ließe. Nach PMO-Rechnungen (36) er-
gibt sich für monohomoaromatische Ionen eine obere Grenze
der Ringgröße, die mit etwa 16 C-Atomen deutlich unter der
von aromatischen Annulenen (ca. 26 C-Atome (2 c, 160))
liegt. Damit im Einklang stehen Protonierungsversuche des
[16] Annulens 152, die nicht zum Homo-[15] annulenkation
151, sondern zum aromatischen [16] Annulendikation 153
führen (161).



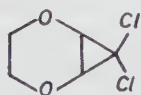
Falls sich mit einer Erhöhung der Perimeterunterbrechungen
von aromatischen Annulenen diese Grenze weiter nach unten
verschiebt, was aufgrund der in den Rechnungen kleiner wer-
denden Überlappungsintegrale der homokonjugativen Bindung
anzunehmen ist, erscheint es fraglich, ob die Delokalisie-
rungsenergie eines hypothetischen dreifach homologisierten
Tropyliumkations gemessen am Gesamtenergiegehalt überhaupt
noch ins Gewicht fällt. Eine Art Bestätigung erfährt diese
Einschränkung noch durch die Möglichkeit zur Erzeugung der

Trishomocyclopropenylkationen 136, 137 und 138, bei denen der Basisring mit drei C-Atomen ausreichend klein ist, um offensichtlich eine recht wirksame Überlappung zu gewährleisten.

Bei den überbrückten Systemen 144, 145 und 146 müssen zudem die besonderen geometrischen Verhältnisse berücksichtigt werden. Mit der Klammerung durch das apikale C-Atom wird zwar eine für die Überlappung günstige, d.h. nahezu ebene Anordnung der Segmente erzwungen, andererseits bewirkt sie eher eine Aufweitung des Basisrings, wodurch sich der Abstand zweier durch ein sp^3 -C-Atom überbrückter sp^2 -Zentren vergrößern würde⁺. Insofern erscheint die Erwartung berechtigt, daß in konformativ flexiblen, nicht überbrückten Kationen wie 95 eine homoaromatische Stabilisierung deutlicher wird.

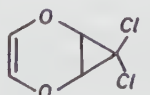
Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen allerdings eher das Gegenteil vermuten, zumindest sprechen sie dafür, daß ein Energiegewinn durch homoaromatische Delokalisierung sehr gering sein muß.

Die Untersuchung des Thermolyseverhaltens der Dihalogencarbenaddukte von 12 sollte unter anderem Aufschluß darüber geben, ob die erwartete disrotatorische Dreiringöffnung durch die Wechselwirkung mit den π -Orbitalen der Doppelbindungen erleichtert wird.



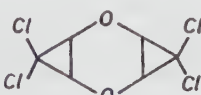
154

140



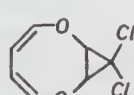
155

160



134

120 $T_U(^{\circ}C)$



156

T_U = Umlagerungstemperatur in Sulfolan

⁺Dieser Abstand ist im Triquinacen 33 um $0.07 \text{ \AA}$ größer als im Cyclonona-1,4,7-trien 13 (181).

Als geeignete Vergleichssysteme wurden von O. SCHWEIKERT in unserem Arbeitskreis ausgehend vom p-Dioxen 117 und vom p-Dioxin - einem niederen Vinylologen des Triens 12 - die Dihalogencarbenaddukte 134, 154 und 155 synthetisiert (130). Diese benötigen für die Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung zwar durchweg drastischere Bedingungen als die entsprechenden Neunringverbindungen, doch kann dies aus zwei Gründen nicht auf eine Resonanzstabilisierung bei den letzteren zurückgeführt werden⁺.

Erstens steigt in der Reihe 92 < 100 < 121 die Umlagerungstendenz mit der Anzahl der annelierten Dreiringe, wofür noch keine befriedigende Erklärung gegeben werden kann. Bei einem trishomoaromatischen Kation als Zwischenstufe erwartet man für die Monoaddukte 92 und 93 die geringste Aktivierungsbarriere.

Zum zweiten weisen alle bisher vorliegenden Ergebnisse (vgl. Kap. 2.3.3.3.) darauf hin, daß das als Zwischenstufe durchlaufene Allylkation eine trans,trans-Konfiguration besitzt, so daß die Möglichkeit für eine Überlappung der Orbitale kaum gegeben ist. Mit einem in nur untergeordnetem Ausmaß stabilisierten Kation in Einklang steht auch das massenspektroskopische Zerfallsmuster von 92. Der diesem Kation zugeordnete M⁺-Cl-peak bei m/e = 173 besitzt nur 8% der Intensität des "base-peaks".

Diese Ergebnisse schließen jedoch nicht unbedingt aus, daß ein potentiell trishomoaromatisches Kation 95 unter "long life"-Bedingungen, d.h. im supersauren Medium stabil ist. Da Primäröffnungsprodukte des Typs 110 wegen ihrer hohen Umlagerungstendenz nicht zur Verfügung stehen zur Erzeugung

⁺Die Schwierigkeiten bei der Interpretation dieser Effekte werden durch das Verhalten von 156, einem Dichlorcarbenaddukt des Dioxocins belegt (54). Diese Vorstufe für eine Bishomotropylumion ist schon in Lösung sehr instabil, in Substanz kann sie sich explosionsartig zersetzen.

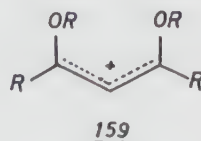
von 95, muß direkt auf die korrespondierenden Halogencyclopropane zurückgegriffen werden. Beispiele für deren Überführung in Allylkationen mit geeigneten Lewisäuren sind insbesondere von OLAH et al. intensiv untersucht worden (162).

Versuche zum Nachweis von 95 in Supersäuren sind zur Zeit in Vorbereitung (163). Die Aussichten auf einen Erfolg werden dabei entscheidend von zwei Umständen abhängen. Ein limitierender Faktor dürfte die Stabilität von Endioläthern unter derart extremen Bedingungen sein, mit Sicherheit muß unter völligem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden, um Ätherspaltungen zu vermeiden. Von einfachen Dialkyläthern ist bekannt, daß sie mit Antimonpentachlorid recht stabile Komplexe bilden (164).

Falls die Erzeugung einer kationischen Spezies unter diesen Bedingungen gelingt, ist es zweitens natürlich fraglich, ob der Energiegewinn durch die Wechselwirkung des Allylkations-segments mit den olefinischen Doppelbindungen ausreicht, um die für eine Überlappung benötigte Geometrie zu erzwingen und so beispielsweise einen Ringstrom zu induzieren. Neben dem Trioxatrishomotropylumkation 95 müssen folgende Alternativen in Betracht gezogen werden:

a) Ausbildung eines trans,trans-Allylkations 109, wie es bei der thermischen Umlagerung der Addukte 92 und 93 postuliert wird. Mit 127 steht allerdings eine Verbindung zur Verfügung, die nach den durch DePUY erweiterten Woodward-Hoffmann-Regeln nur zu einem cis,cis-Allylkation führen kann (127).

b) Ausbildung eines Allylkations 157, dessen Ladung über die Sauerstoffatome delokalisiert ist und keine Wechselwirkungen mit den olefinischen Doppelbindungen zeigt. Dieser stabilisierende Effekt von Hydroxy- und Alkoxygruppen ist verglichen mit Alkylgruppen beträchtlich



und eine große Anzahl von Kationen des Typs 159 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht (165).

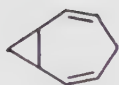
c) Eine dritte Möglichkeit besteht in der Ausbildung von Kationen unter (partieller) Beteiligung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome, wofür das Monohomo-10 π -System 158 ein Beispiel darstellt.



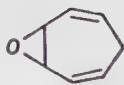
Die Frage nach der Rolle der Heteroatome ist für uns auch im Rahmen der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierungen von cis-Hetero-bis- und cis-Hetero-tris- σ -homobenzolen, sowie bei der cis $\rightleftharpoons$ trans-Isomerisierung der Tropondiepoxide 90 und 96 (118) von Interesse. Die durch den Ersatz von Cyclopropanringen durch Oxiran- bzw. Aziridinringe verursachten Auswirkungen auf die Energiebarrieren in der Reihe der cis-Tris- σ -homobenzole sind mit einem Sechselektronen-Synchronmechanismus vereinbar (28 b).

Die Tatsache, daß die in bicyclischen Oxiranen normalerweise energetisch begünstigte C-O-Spaltung (166) hier nicht mit der C-C-Spaltung konkurrieren kann, unterstützt ebenfalls den vorgeschlagenen Umlagerungsmechanismus.

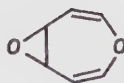
Ionische Homoaromaten mit Heteroatomen in Brückenpositionen sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben, so daß eine eingehende Diskussion über die Möglichkeit des Einbezugs von freien Elektronenpaaren an Heteroatomen in die Konjugation problematisch erscheint.



160



161



162

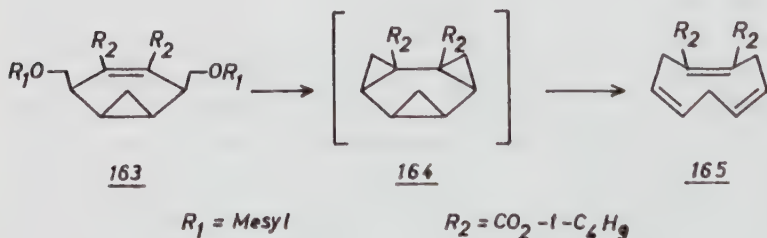
Die drastische Abnahme der Umlagerungsgeschwindigkeit in der Reihe der Homotropilidene 160, 161 und 162 macht zwar deutlich, daß eine cyclische Homokonjugation besser über Methylen- als über Sauerstoffbrücken erfolgt, dieser Effekt läßt sich jedoch nicht mit einer Delokalisierung der freien Elektronenpaare erklären (167).

2.5. Exkurs: Versuche zur Synthese eines cis-Tetracyclo
[6,1,0,0^{2,4},0^{5,7}] nonans (cis-Tris-σ-homobenzol)

2.5.1. Einführung

Wie schon eingangs erwähnt, stellt die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung eine für die cis-Tris-σ-homobenzole charakteristische Umlagerung dar, der sowohl in mechanistischer als auch in präparativer Hinsicht hohe Bedeutung zukommt. Ein wichtiges Argument für deren Klassifizierung als Synchronprozeß ist die relativ niedrige Aktivierungsenergie, die diese $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversion erfordert (28 b), auch wenn man in den bisher untersuchten Heterosystemen ein unterschiedliches Ausmaß an Kooperation bei der Spaltung der Dreiringe annehmen muß (168).

Die Interpretation der bisher vorliegenden Daten wird allerdings dadurch beeinträchtigt, daß der isocyclische Stammkörper 166 noch nicht bekannt ist. Das cis-Tris-σ-homobenzol 164 wurde als Zwischenprodukt bei der Cyclisierung von 163 angenommen, eindeutig nachweisbar war jedoch lediglich das Cyclononatrien 165 (169).



Allerdings existieren einige Heteroanaloge und Überbrückte Derivate von 166, die mit Einschränkung Modellcharakter besitzen. Von diesen geht der mit einer Nullbrücke versehene Pentacyclus 167 - als erstes cis-Tris-σ-homobenzol schon



166



13

$$E_A = 26-28 \text{ kcal/mol}$$



167



168



170a



171a ($X=O$)

$$E_A = 27.4 \text{ kcal/mol}$$

170b

171b ($X=NTs$)

$$E_A = 26.5 \text{ kcal/mol}$$



171



33

$$E_A = 31.6 \text{ kcal/mol}$$



172



173

$$E_A = 28.3 \text{ kcal/mol}$$

1968 synthetisiert - keine $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung ein, son-
der unterliegt einer Retrosplattung zum Homobarrelen (170).
Der Energiegewinn durch Sechselektronendelokalisierung kann
hier nicht den Vorteil kompensieren, der mit dem Bruch der
zentralen Bindung in der Bicyclo [2,1,0] pentan-Partialstruktur
verbunden ist (108).

Eine Extrapolation der E_A -Werte für die Isomerisierung der cis-Monohetero-tris- σ -homobenzole 170 a und b zu den entsprechenden Trienen 171 a und b ergibt für die Umwandlung 166 $\rightarrow$ 13 einen Wert von $E_A = 25-28$ kcal/mol (28 a,b). Diese Abschätzung erscheint gerechtfertigt angesichts der "Additivität" der E_A -Inkrementen beim schrittweisen Ersatz von CH_2 durch Sauerstoff in 166.

Die Aktivierungsparameter für die Isomerisierung des "Diamans" ("Mitran") 171 können nur bedingt als modellhaft angesehen werden für 166, da mit der Überbrückung auch eine erhebliche Winkeldeformation verbunden ist (171). Einen besseren Modellcharakter muß man dem "Homodiademan" zuschreiben, der Einschub einer zusätzlichen Methylengruppe verursacht eine Zunahme des Interplanarwinkels zwischen Dreiringen und Basissechseck. Dadurch wird für diesen Dreiring annähernd die Anordnung erzwungen, die in 166 aufgrund der van der Waals-Wechselwirkung zwischen den endo-ständigen Methylenprotonen vorliegen sollte. (172).

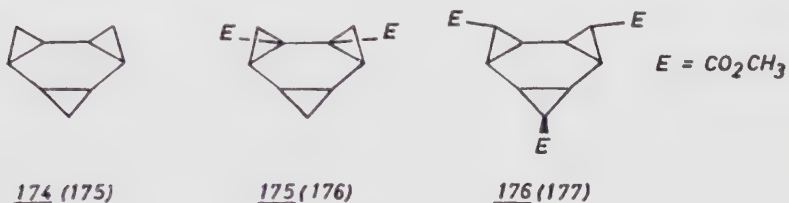
Auf der Grundlage der für die Isomerisierung 172 $\rightarrow$ 173 bestimmten Aktivierungsenergie von 28,3 kcal/mol wurde für das Grundsystem 166 ein Wert von 24-26 kcal/mol abgeschätzt, was eine Isolierung und Charakterisierung dieser hypothetischen Spezies bei niedrigen Temperaturen als gerade noch möglich erscheinen läßt.

2.5.2. Cyclopropanierung des cis-Bis- σ -homobenzols 179

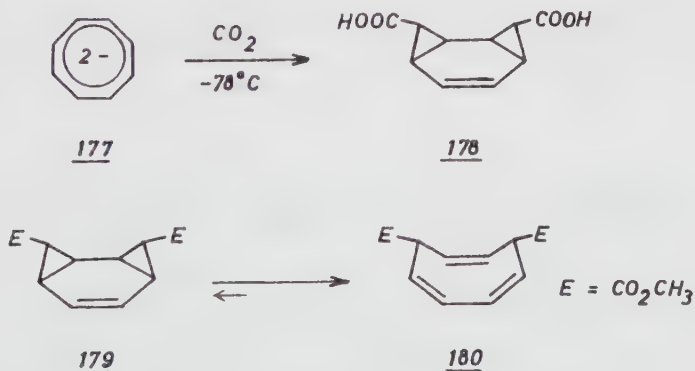
Die Schwierigkeiten der Synthese eines carbocyclischen cis-Tris- σ -homobenzols finden ihre Begründung in der sterischen Kompression der endo-ständigen Methylenprotonen - die Spannungsenergie beträgt mindestens 2,6 kcal/mol (173) -, durch die bei der Cyclopropanierung von geeigneten Ausgangsverbindungen der Übergangszustand eines trans-Angriffs gegenüber dem eines cis-Angriffs energetisch stark begünstigt ist.

Im Einklang damit stehen die Ergebnisse von direkten Carbenadditionen am Benzolkern selbst, die grundsätzlich zu den entsprechenden trans-Verbindungen führen⁺ (174).

So sind bisher die trans-Tris- σ -homobenzole 174, 175 und 176 bekannt.



Folgerichtig gelang vor kurzem die Synthese des ersten carbocyclischen cis-Bis- σ -homobenzols 178 auch nicht über eine Carbenaddition, sondern durch Carboxylierung des Cyclo-octatetraendianions 177 (20).



⁺Im Gegensatz dazu ist bei einigen Hetero- σ -homobenzolen der cis-Angriff von Diazomethan zumindest begünstigt (28 a,b), was in erster Linie auf einen dirigierenden Einfluß der Heteroatome (O, N) zurückgeführt wird.

Der daraus durch Veresterung mit Diazomethan quantitativ zugängliche, kristalline Diester 179 steht mit dem Trien 180 in einem weit auf Seiten des Tricyclus liegenden Gleichgewicht; erst oberhalb von 60°C treten irreversible Wasserstoffwanderungen auf.

Die relativ hohe thermische Stabilität der cis-Bis- σ -homobenzole 178 und 179 dürfte wesentlich auf den Einfluß der Carboxyl- bzw. Estergruppen zurückzuführen sein, die die gegenüberliegende Cyclopropanbindung stabilisieren. Wegen der Wechselwirkung zwischen dem besetzten antisymmetrischen Walsh-Orbital des Dreirings mit dem unbesetzten antisymmetrischen Orbital des Substituenten gilt dies ganz allgemein für elektronenziehende Reste im (Homo)norcaradiensystem (16 b,c).

Im Einklang damit steht die hohe thermische Stabilität des von P. BÜHM in unserer Arbeitsgruppe aus 178 synthetisierten Dinitrils 181 (178).



181



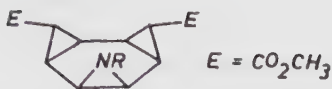
182

Die Aktivierungsbarriere für die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Isomerisierung des Stammkörpers 182 wurde zu $E_A = 23 \pm 2$ kcal/mol abgeschätzt (28 b, 169, 171 b).

Aufgrund der Erfahrungen bei der Heterohomologisierung von 179, durch die die cis-Tris- σ -homobenzole 183 und 184 zugänglich wurden (178), erschien es aussichtsreich, das Verhalten auch gegenüber Carbenen und Carbenoiden zu untersuchen, obwohl die Chancen für eine cis-Addition aus den schon erwähnten Gründen als sehr unwahrscheinlich einzuschätzen war.



183

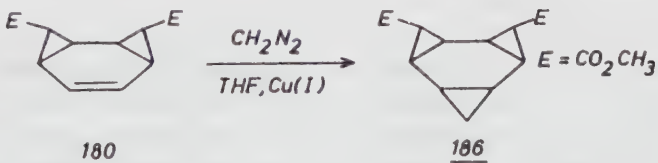


184

$E = \text{CO}_2\text{CH}_3$

Versuche von H. VERA in dieser Richtung mit Diazomethan und Diazoessigester unter vielfach modifizierten Bedingungen führten nicht zur gewünschten Cyclopropanierung, auch die Addition von Dihalogencarbenen mißlang (179).

Als Methode der Wahl erwies sich die Gaspar-Roth-Variante (60), bei der Umsetzung einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung von 179 mit einem ca. 40 fachen molaren Überschuß an Diazomethan entsteht das trans-Tris- σ -homobenzol 185 in ca. 50 proz. Ausbeute. Die Auftrennung des komplexen Reaktionsgemischs - offensichtlich entstehen noch Cyclopropanierungsprodukte des Triens 180 - gelang nach der Epoxidierung der olefinischen Bestandteile mit m-Chlorperbenzoesäure durch Chromatographie an Kieselgel. Das Trishomobenzol fällt in farblosen Nadeln vom Schmp. 100°C an.



180

186

Die Trishomobenzolstruktur ist durch die spektroskopischen Daten (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) und durch die Elementaranalyse abgesichert.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 27) zeigt neben den Resonanzsignalen für die Estergruppen sechs gut separierte Multipletts

für die übrigen Protonen, die Zuordnung ist durch Doppelresonanzexperimente abgesichert (179).

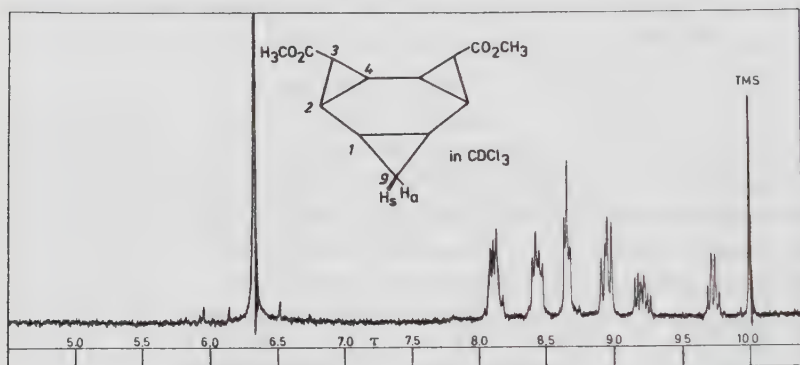


Abb. 27: 180 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 185

$\tau = 6.35$	s, CO_2CH_3
$= 8.18$	mc, 4(5)-H
$= 8.50$	mc, 2(7)-H
$= 8.72$	mc, 3(6)-H
$= 9.02$	mc, 1(8)-H
$= 9.28$	mc, 9s-H
$= 9.80$	mc, 9a-H

$$J_{1,9s} = 8.0 \text{ Hz}$$

$$J_{1,2} \leq 1.0 \text{ Hz}$$

Von besonderem Gewicht bei der Strukturaufklärung sind die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten innerhalb des unsubstituierten Dreirings. Bei Einstrahlung in das höchste Multipllett bei $\tau = 9.80$ von 9a-H kollabiert das Multipllett der Methinprotonen bei $\tau = 9.02$ zu einem Dublett und das von 9s-H bei $\tau = 9.28$ zu einem Tripllett mit einer Kopplungskonstanten von $J_{1,9s} = 8.0 \text{ Hz}$, die sich damit im üblichen Rahmen von cis-Kopplungen im Cyclopropan bewegt (Abb. 28).

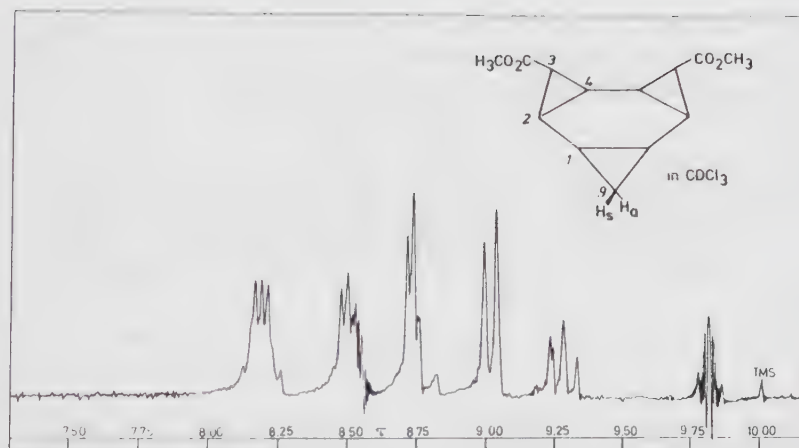


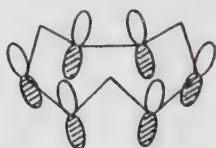
Abb. 28: 180 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **185** bei Einstrahlung im Signal bei $\tau \approx 9.80$

Die trans-Anordnung ergibt sich zwingend aus der sehr kleinen Kopplung zwischen 1(8)-H und 2(7)-H⁺, in Übereinstimmung mit den an anderen trans-Tris- σ -homobenzolen bestimmten Werten (175, 176, 177).

Einen weiteren indirekten Strukturbeweis liefert das Verhalten von **185** bei thermischer Belastung. Nach einer Kurzzeitpyrolyse bei 400°C (N_2 -Strom, Verweilzeit ca. 1 sec) konnten 60% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden. Der Rest war polymeres Material, olefinische oder andere definierte Produkte waren nicht nachweisbar. Eine Pyrolyse bei 600°C unter sonst gleichen Bedingungen führte zu einer fast vollständigen Zersetzung von **185**.

⁺Der Diederwinkel zwischen diesen Protonen beträgt etwa 70°, der Basissechseck sollte in Analogie zu den cis- (110) und trans-Heterotris- σ -homobenzolen (180) nahezu planar sein.

Die Resistenz der trans-Tris- σ -homobenzole einer $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung gegenüber ist inzwischen durch eine Vielzahl von Beispielen belegt. Eine qualitative Erklärung läßt sich anhand der Übergangszustände dieser Reaktionen aufzeigen.



186



187



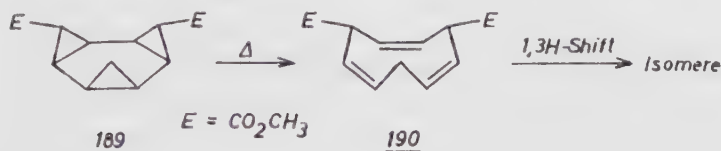
188

Danach sind es in erster Linie stereoelektronische Gründe, die eine Isomerisierung verhindern. Nur bei der $[\sigma_2s + \sigma_2s + \sigma_2s]$ -Cycloreversion der cis-Isomeren wird früh auf der Reaktionskoordinate ein Übergangszustand 186 erreicht, dessen Topologie eine effektive Wechselwirkung zwischen den ausschlagenden Orbitalen bei der Öffnung der Dreiringe erlaubt. Der ebenfalls symmetrieeerlaubte $[\sigma_2s + \sigma_2a + \sigma_2a]$ -Prozeß in 187 des trans-Isomeren ist hingegen im Anfangsstadium der Umlagerung durch eine wenig wirkungsvolle Überlappung der Orbitale benachteiligt. Die $[\sigma_2s + \sigma_2s + \sigma_2s]$ -Variante (188) würde zwar diesen Nachteil vermeiden, wäre jedoch wegen massiver sterischer Hinderung im Übergangszustand wie auch im Endprodukt – einem cis,trans,trans-Cyclononatrien – energetisch ungünstig.

Bei der weiteren Aufklärung der Reaktionsprodukte stand natürlich die Frage im Vordergrund, ob neben der als Hauptprodukt erwarteten trans-Verbindung 185 in geringem Ausmaß auch das cis-Isomere 189 gebildet wird. Die nach der chromatographischen Auftrennung anfallende Trishomobenzolfraktion ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz) einheitlich, der Anteil an eventuell gebildetem 189 muß also unter 3% liegen. Eine gaschromatographische Untersuchung dieser Fraktion ergab

in der Tat das Vorliegen eines Nebenprodukts (ca. 1% bezogen auf 185) mit erheblich kürzerer Retentionszeit. Vergleichsweise untersuchte Proben des cis-Bis- σ -homobenzols 179 und des cis-Tris- σ -homobenzols 183 isomerisierten auf der Säule, die monocyclischen Öffnungsprodukte besaßen fast identische Retentionszeiten. Da unter den Aufarbeitungsbedingungen nach der Cyclopropanierung von 179 eventuell beide Verbindungen bei ungenügender Auftrennung in der untersuchten Fraktion enthalten sein konnten, wurde diese einer GC/MS-Analyse unterzogen⁺.

Deren Ergebnisse machen das Vorliegen eines cis-Tris- σ -homobenzols 189 einigermaßen wahrscheinlich.



Neben der trans-Verbindung 185 lassen sich vier weitere Fraktionen mit der korrekten Massenzahl des Molekülions ($MH^+ = 237$) identifizieren, von denen drei bei erheblich kürzeren Retentionszeiten erscheinen. Die massenspektrometrischen Zerfallsmuster sind in allen Fällen sehr ähnlich und unterscheiden sich signifikant nur in den Intensitäten der einzelnen Fragmente. Aus dem Moleküliion werden sukzessiv Methanol und Kohlenmonoxid abgespalten. Das Radikalkation bei $m/e = 205$ ($MH^+ - CH_3OH$) ist jeweils "base-peak".

Offensichtlich tritt bei der gaschromatographischen Auftrennung zumindest partielle Isomerisierung von 189 zum π -Homo-

⁺Für die Durchführung dieses Experiments bin ich Herrn Dr. RICHTER von der Ciba-Geigy AG, Basel, zu Dank verpflichtet.

logon 190 auf, welches seinerseits durch Wasserstoffwanderung isomere Triene mit zu den Estercarbonylfunktionen konjugierten Doppelbindungen bilden kann. Ein analoges Verhalten zeigen die cis-Hetero-tris- σ -homobenzole 183 und 184 (178). Dies würde das Auftreten der drei Fraktionen mit kurzer Retentionszeit im GC/MS-Experiment erklären.

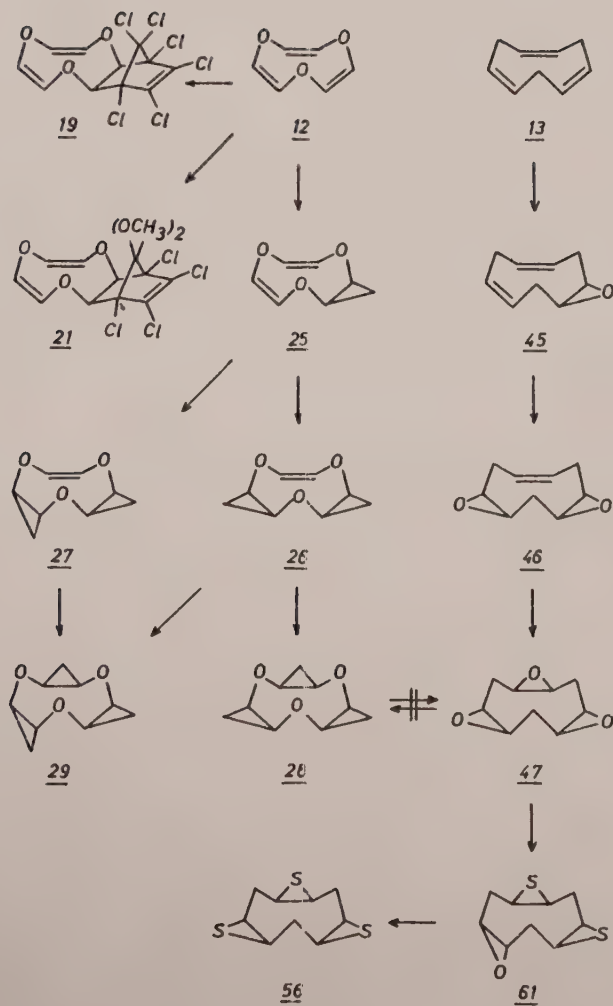
Eine vierte Fraktion erscheint im Gaschromatogramm unmittelbar vor dem Hauptpeak des trans-Isomeren 185. Hierbei könnte es sich um noch nicht isomerisiertes 189 handeln. Dies ist jedoch wegen der ungenügenden Auftrennung nicht eindeutig zu entscheiden, obwohl in den Massenspektren der beiden Fraktionen deutliche Unterschiede im Intensitätsverhältnis der Signale auftreten.

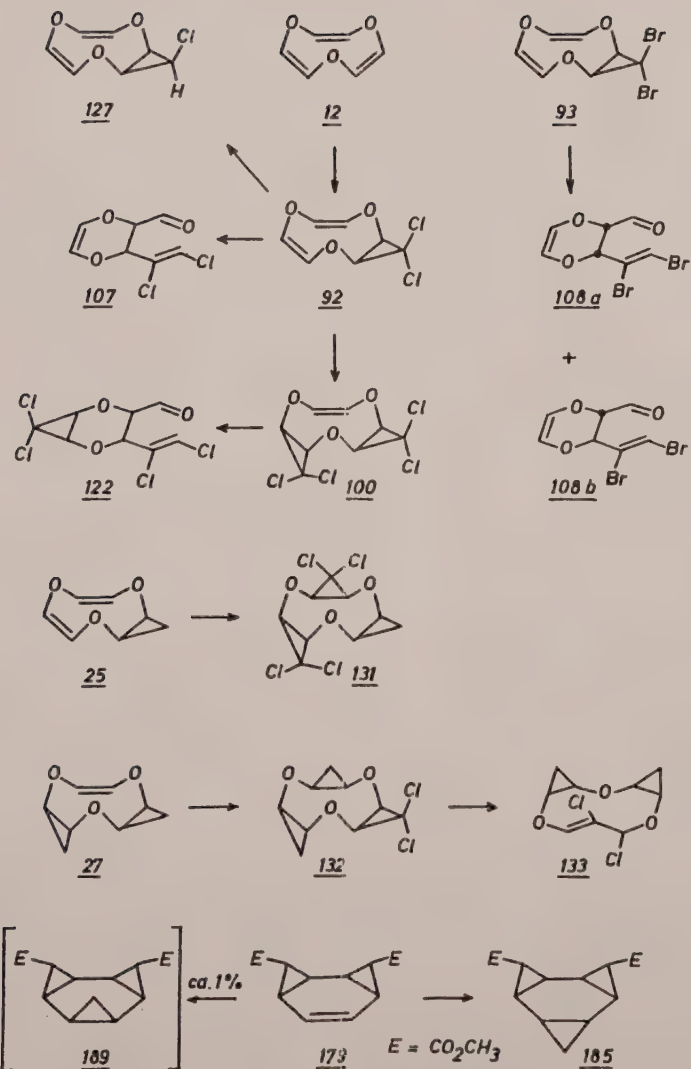
Auf Versuche zur Isolierung des cis-Tris- σ -homobenzols 189 wurde zum gegenwärtigen Zeitpunkt verzichtet. Die praktisch identischen Retentionszeiten bei der Chromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid, die aufgrund der thermischen Isomerisierung nicht praktikable gaschromatographische Auftrennung und nicht zuletzt die äußerst ungünstigen Ausbeuterelationen der beiden isomeren Trishomobenzole lassen die Chancen dafür als gering erscheinen.

3. Zusammenfassung (siehe auch Faltblätter)

- 1) Die "inverse" Diels-Alder-Addition der elektronenarmen Diene 18 und 20 an das 2,5,8-Trioxacyclonona-1,4,7-trien 12 führt in guten Ausbeuten zu den 1:1-Addukten 19 und 21.
- 2) Die Kupfer (I)-katalysierte Umsetzung des Triens 12 mit Diazomethan ergibt ein Gemisch der Cyclopropanierungsprodukte 25 bis 29, die sich chromatographisch auftrennen und charakterisieren lassen. Die all exo-Verbindungen 26 und 28 sind ausbeutemäßig deutlich benachteiligt.
- 3) Die Kernresonanzspektren sprechen für eine starre Kronenkonformation der Hexahomobenzole 28 und 29, während bei den niederen Homologen 25, 26 und 27 eine flexible Sattelkonformation bevorzugt ist.
- 4) Durch Umsetzung des Cyclononatriens 13 mit m-Chlorperbenzoesäure werden die Oxirane 45, 46 und 47 in guten Ausbeuten zugänglich; die Epoxidierung erfolgt stereospezifisch von der exo-Seite. Mit den Tetracyclen 28 und 47 stand erstmals ein Paar valenzisomerer Hexahomobenzole zur Verfügung.
- 5) Aus 47 läßt sich nach der Thioharnstoffmethode das Dithiiran 61 synthetisieren, welches nach abermaliger Reaktion mit Thioharnstoff über das Isothiouroniumsalz 62 das hochsymmetrische Trisulfid 56 liefert.
- 6) Aus den ^1H -NMR-Spektren der Epoxide 45, 46 und 47 sowie der Episulfide 56 und 61 ergibt sich eindeutig, daß der Anisotropieeffekt von Oxiranen und Thiirannen in Richtung und Größenordnung dem von Cyclopropanen entspricht.
- 7) Die valenzisomeren Hexahomobenzole 28 und 47 lassen sich thermisch nicht ineinander umlagern; die Gasphasenthermolysen des exo,exo,endo-Trisaddukts 29 ergibt in sehr geringen Ausbeuten das all exo-Isomere 28.

- 8) Die Addition von äquimolaren Mengen Dichlor- bzw. Dibromcarben nach der Makosza-Methode an das Trien 12 führt in guten Ausbeuten zu den Monoaddukten 92 und 93.
- 9) Die Makosza-Reaktion mit überschüssigem Chloroform liefert stereospezifisch das exo,endo-Bisaddukt 100, die entsprechende Bromverbindung zersetzt sich unter den Reaktionsbedingungen.
- 10) Die Addukte 92 und 100 lagern thermisch unter relativ milden Bedingungen zu den p-Dioxenderivaten 107 und 122 um, die Dibromverbindung 93 liefert die cis/trans-Isomeren 108 a und 108 b.
Die Produkte lassen sich über einen einheitlichen Umlagerungsmechanismus erklären: a) disrotatorische Öffnung eines Dreirings zum trans,trans-Allylkation; b) 1,2-Halogenshift; c) schnelle Cope-Umlagerung des Primäröffnungsprodukts.
- 11) Die Reduktion von 92 mit Tri-n-butyl-zinnhydrid führt zur Monochlorverbindung 127 mit cis-Stellung der Cyclopropanprotonen. Dessen thermische Umlagerung liefert keine definierten Verbindungen.
- 12) Die Methylen-carbenaddukte 25 und 27 liefern mit Dichlorcarben die Hexahomobenzole 131 und 132. 132 lagert thermisch unter sehr milden Bedingungen zum α -Chloräther 133 um.
- 13) Die Cyclopropanierung von 179 nach der Gaspar-Roth-Methode ergibt in befriedigenden Ausbeuten das trans-Tris- σ -homobenzol 185.
- 14) Eine GC/MS-Analyse des Cyclopropanierungsprodukts macht das Vorliegen des cis-Tris- σ -homobenzols 189 in sehr geringen Ausbeuten (ca. 1%) wahrscheinlich.





4. Experimenteller Teil

Folgende Geräte wurden benutzt:

a) Kernresonanz:

^1H -NMR	60 MHz: Varian A 60 und A 60 D
	100 MHz: Varian HA 100
	180 MHz: Bruker HX 180
	360 MHz: Bruker HX 360

Herrn Reinbold und Herrn Schwander danke ich für die Messungen der 60 und 100 MHz Spektren, Herrn Dr. D. Hunkler verdanke ich die 180 MHz Spektren.

Für die Aufnahme der 360 MHz Spektren, sowie der Spektren unter Zusatz des chiralen Shiftreagenzes bin ich Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Ciba-Geigy AG, Basel, zu besonderem Dank verpflichtet.

^{13}C -NMR	25 MHz: Varian XL 100
----------------------	-----------------------

Herrn Prof. Dr. H. Fritz danke ich für die Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren.

b) IR-Spektren

Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer Infracord

Frl. C. Menz danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.

c) Massenspektren

Atlas CH-4

Herrn Dipl. Chem. J. Wörth danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

d) Schmelzpunkte

Monoscop IV der Firma H. Bock, Frankfurt/Main und Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi, Flawil/Schweiz.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

e) Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg durchgeführt.

f) Chromatographie

Als Adsorbentien wurden verwendet:

Säulenchromatographie: Kieselgel Woelm 0.05-0.20 mm;

Schichtchromatographie: Merck Kieselgel PF₂₅₄

g) Gaschromatographie

Perkin Elmer Gaschromatograph F 22

Als Säulen wurden verwendet:

präparativ: Apiezon präp. und SE 30 präp.

analytisch: SE 30 1%

Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Herrn Fehrenbach danke ich für die Durchführung der Trennungen und für photographische Arbeiten.

1,11,12,13,14,14-Hexachloro-3,6,9-trioxa-tricyclo

[9,2,1,0²,10] tetradeca-4,7,12-trien 19

126 mg (1 mmol) Trioxacyclononatrien 12 werden in 1 ml Hexachlorocyclopentadien 18 5 h auf 150°C erhitzt, danach ist kein Ausgangsprodukt mehr feststellbar (NMR-Kontrolle). Nach Abziehen des Überschüss. Hexachlorocyclopentadiens bei 0.1 Torr wird das Addukt 19 aus Pentan bei -60°C ausgefroren. Nach Umkristallisation aus CCl₄ erhält man 355 mg (88%) farblose Kristalle.

Schmp. 125-126°C

¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): τ = 3.97 (AB, 4(8)-H oder 5(7)-H), 4.08 (AB, 5(7)-H oder 4(8)-H), 4.95 (s, 2(10)-H) (Abb. 1).

J_{4,5} = J_{7,8} = 3.0 Hz

IR (KBr): 3060, 2970, 2920 (C-H), 1662, 1652, 1600 (C=C), 1275, 1175, 1147, 1086, 1071 (C-O), 938, 760, 705 cm⁻¹ (Abb. 29).

C₁₁H₆O₃Cl₆ (398.9)

Ber. C 33.12 H 1.52

Gef. C 33.08 H 1.75

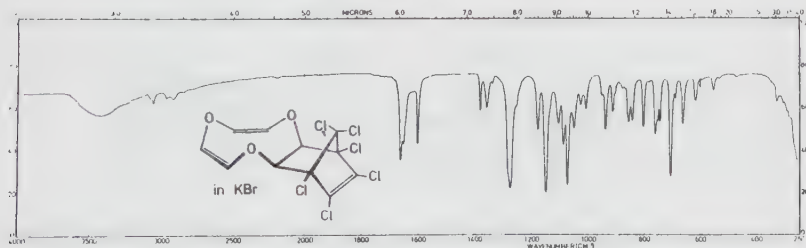


Abb. 29: IR-Spektrum von 19

1,11,12,13-Tetrachloro-14,14-dimethoxy-3,6,9-trioxa-
tricyclo [9,2,1,0^{2,10}] tetradeca-4,7,12-trien 21

252 mg (2 mmol) Trioxacyclononatrien 12 werden in 1 ml Tetrachlorocyclopentadienondimethylketal 20 2 d auf 100°C erhitzt. Danach sind laut NMR-Kontrolle 80 bis 90% des Triens umgesetzt. Überschüss. Ketal wird bei 100°C/0.1 Torr abdestilliert und der braune ölige Rückstand mit CH₂Cl₂ über Kieselgel (30 g) filtriert. Nach Umkristallisation aus Äther erhält man 530 mg (75%) farblose Kristalle.

Schmp. 143-144°C

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): τ = 3.95 (AB, 4(8)-H oder 5(7)-H),
 4.07 (AB, 5(7)-H oder 4(8)-H), 5.08 (s, 2(10)-H),
 6.39 (s, OCH₃), 6.44 (s, OCH₃) (Abb. 2).
 J_{4,5} = J_{7,8} = 3.5 Hz

IR (KBr): 3095, 3060, 2990, 2950, 2840 (C-H), 1658, 1645,
 1598 (C=C), 1372, 1290, 1278, 1196, 1140, 1125
 (C-O), 1064, 981, 898, 810, 757, 648 cm⁻¹ (Abb. 30).

C₁₃H₁₂O₅Cl₄ (390.0) Ber. C 40.03 H 3.10
 Gef. C 40.28 H 2.86

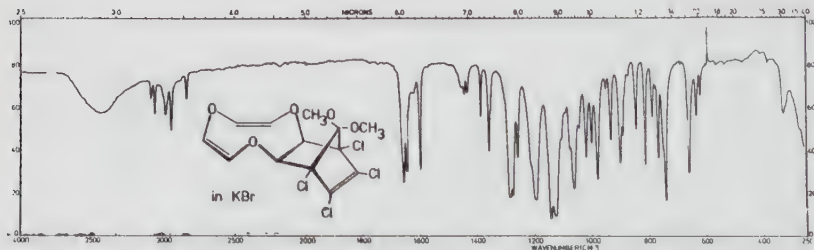


Abb. 30: IR-Spektrum von 21

Versuch zur Addition von α -Pyron 23 an das Trien 12

126 mg (1 mmol) Trioxacyclononatrien 12 und 1 g α -Pyron 23 werden unter Stickstoff im geschlossenen Rohr 24 h auf 100°C erhitzt. Danach ist ^1H -NMR-spektroskopisch keine Adduktbildung festzustellen. Auch 24 stünd. Erhitzen auf 140°C führt nicht zur Reaktion. Stärkere thermische Belastung (160°C) führt zur Verharzung, definierte Produkte sind nicht nachweisbar.

Versuche zur Darstellung von [2+2]-Cycloaddukten von 12

a) mit α -Chloracrylnitril

126 mg (1 mmol) Trioxacyclononatrien 12 werden in 0.5 ml α -Chloracrylnitril unter Stickstoff im geschlossenen Rohr 24 h auf 80°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum tritt keine Reaktion ein, höhere Reaktionstemperaturen (100°C) führen zur Zersetzung.

b) mit Stilben

126 mg (1 mmol) Trioxacyclononatrien 12 und 300 mg Stilben werden in 1 ml Benzol gelöst und im NMR-Röhrchen 24 h bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner Hanovia 679 A-36; 450 W). NMR-spektroskopisch lassen sich neben den Ausgangsprodukten nur Stilbendimere nachweisen.

c) mit Diphenylacetylen

126 mg (1 mmol) Trioxacyclononatrien 12 und 300 mg Diphenylacetylen werden in 1 ml Acetonitril gelöst und im NMR-Röhrchen 24 h mit einem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt. Danach lassen sich NMR-spektroskopisch keine Addukte nachweisen.

Cyclopropanierung des Triens 12

Die Umsetzung wird nach der Gaspar-Roth-Methode (60) durchgeführt, die dort angegebenen Sicherheitsmaßnahmen sind unbedingt einzuhalten.

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit feuerpolierten Schläffen werden 100 ml 50 proz. wäßr. Kaliumhydroxid gegeben und diese mit 25 ml Dekalin überschichtet. Das Gemisch wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und im Abstand von 10 min insgesamt 30 g (0.3 mol) N-Nitroso-N-methyl-harnstoff in 1 g-Portionen eingetragen. Das entstehende Diazomethan wird mit einem schwachen Stickstoffstrom (2 bis 3 Blasen/sec) durch ein mit Kaliumhydroxidplättchen gefülltes Trockenrohr in das Reaktionsgefäß übergetrieben. In diesem befindet sich eine Lösung von 1.26 g (10 mmol) Trioxacyclononatrien 12 in 10 ml absol. Pentan, in der 50 mg Kupfer (I)-chlorid suspendiert sind. Die Suspension wird magnetisch gerührt, die Temp. sollte 0°C nicht übersteigen. Die Reaktionsmischung färbt sich im Laufe der Reaktion schwarz, nach Eintragen der Hälfte des Harnstoffs werden nochmals 50 mg Kupfer (I)-chlorid zugegeben, die Lösungsmittelverluste werden bei Bedarf ausgeglichen. Nach Beendigung der Reaktion wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert, der Rückstand gut mit CH₂Cl₂ ausgewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Ein ¹H-NMR-Kontrollspektrum des resultierenden Öls ergibt die in Tab. 5 angegebenen relativen Ausbeuten. Diese waren bei vier Ansätzen innerhalb der angegebenen Grenzen reproduzierbar.

Verbindung	relative Ausbeute	R _F (CH ₂ Cl ₂ /SiO ₂)	R _F (CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN 10:1/SiO ₂)
Trien <u>12</u>	5-10 %	0.80	0.90
Monoaddukt <u>25</u>	25-30 %	0.66	0.80
Bisaddukt <u>26</u>	3- 5 %	0.30	0.65
Bisaddukt <u>27</u>	25-30 %	0.35	0.73
Trisaddukt <u>28</u>	3- 5 %	0.05	0.40
Trisaddukt <u>29</u>	20-25 %	0.05	0.37

Tab. 5: Relative Ausbeuten und R_F-Werte der Cyclopropanierungsprodukte 25 bis 29

Die Auftrennung des Gemischs gelingt durch fraktionierende Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Kieselgel (200 g/3 cm). Die 1. Fraktion enthält Ausgangsprodukt 12, die 2. das Monoaddukt 25. Nach dessen Elution wird mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (10:1) weiterchromatographiert. Die dritte Fraktion enthält das exo,endo-Bisaddukt 27, die 4. das all exo-Bisaddukt 26. Als letzte Fraktion wird ein Gemisch der Trisaddukte 28 und 29 eluiert. Die 1. und 2. bzw. 3. und 4. Fraktion überlagern sich teilweise, durch wiederholtes Chromatographieren kann jedoch eine praktisch quantitative Trennung erreicht werden. Alle Fraktionen enthalten noch wechselnde Mengen an CH_2 -Oligomeren.

2,5,8-Trioxa-bicyclo [7,1,0] deca-3,6-dien (Monoaddukt 25)

Fraktion 2: Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende farblose Öl wird durch mehrfaches Ausfrieren aus Pentan bei -70°C von Verunreinigungen befreit.

Sdp. $80^\circ\text{C}/12$ Torr

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\tau = 4.18$ (AB, 3(7)-H oder 4(6)-H), 4.28 (AB, 4(6)-H oder 3(7)-H), 6.37-6.63 (m, 1(9)-H), 8.80-9.48 (m, 10a(10s)-H) (Abb. 3).
 $J_{3,4} = J_{6,7} = 3.9$ Hz

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 360 MHz): $\tau = 4.18$ (AB, 3(7)-H oder 4(6)-H), 4.28 (AB, 4(6)-H oder 3(7)-H), 6.49 (dd, 1(9)-H), 8.77 (dt, 10a-H), 9.25 (dt, 10s-H) (Abb. 8).
 $J_{3,4} = J_{6,7} = 3.9$ Hz, $J_{1,10a} = J_{9,10a} = 5.0$ Hz,
 $J_{1,10s} = J_{9,10s} = 7.6$ Hz, $J_{10a,10s} = 8.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): $\tau = 136.1$ (C-3(7) oder C-4(6)), 130.9 (C-4(6) oder C-3(7)), 57.1 (C-1(9)), 12.6 (C-10).

IR (Film, NaCl): 3055, 3010 (C-H), 1655 (C=C), 1440, 1395, 1365, 1300, 1215, 1105, 1055 (C-O), 1030, 965, 932, 832, 808, 779, 750 cm^{-1} (Abb. 31).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ (140.1)

Ber. C 60.00 H 5.75

Gef. C 59.79 H 5.91

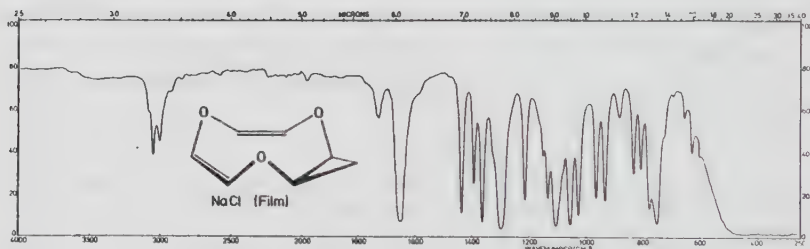


Abb. 31: IR-Spektrum von 25

exo,exo-2,5,9-Trioxa-tricyclo [8,1,0,0^{6,8}] undec-3-en
(Bisaddukt 26)

Fraktion 4: Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Öl zurück, das im Kühlschrank kristallisiert. Durch Ausfrieren aus Pentan bei -70°C erhält man analysenreine, farblose Nadeln.

Schmp. $35-36^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): τ = 3.89 (breites s, 3(4)-H), 6.43-6.97 (m, 1(6,8,10)-H), 8.68-9.25 (m, 7a(7s, 11a, 11s)-H) (Abb. 4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): δ = 138.4 (C-3(4)), 58.8 (C-1(6) oder C-8(10)), 56.5 (C-8(10) oder C-1(6)), 11.5 (C-7(11)).

Die bei $+30^{\circ}\text{C}$ auftretenden Linienverbreiterungen verschwinden bei -30°C , die Lage der Signale ändert sich jedoch nur unwesentlich (maximal 0.2 ppm) und es treten keine neuen Signale auf.

IR (KBr): 3000, 2910 (C-H), 1665 (C=C), 1440, 1430, 1390, 1357, 1348, 1265, 1225, 1205, 1125, 1070 (C-O), 966, 878, 808, 780, 740, 664 cm^{-1} (Abb. 32).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2)

Ber C 62.32 H 6.54

Gef. C 62.04 H 6.65

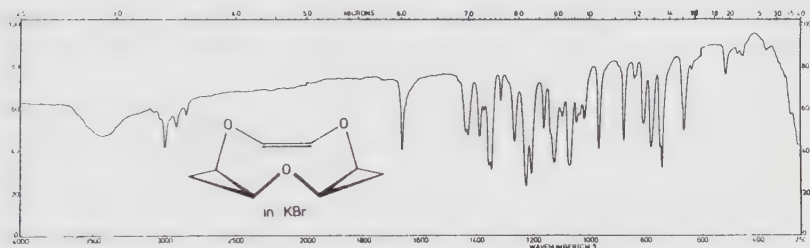


Abb. 32: IR-Spektrum von 26

exo,endo-2,5,9-Trioxa-tricyclo[8,1,0,0^{6,8}] undec-3-en
(Bisaddukt 27)

Fraktion 3: Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein farbloses, öliges Rohprodukt, das sich durch Ausfrieren aus Pentan bei -70°C weiter reinigen läßt.

Schmp. $26-27^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\tau = 4.33$ (s, 3(4)-H), 6.69-7.07 (m, 1(6,8,10)-H), 8.56-8.90 (m, 7a(11a)-H), 9.30-9.75 (m, 7s(11s)-H) (Abb. 5).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25 MHz, 30°C): $\delta = 131.7$ (C-3(4)), 57.8 (C-1(6) oder C-8(10)), 53.9 (C-8(10) oder C-1(6)), 9.2 (C-7(11)).

bei -40°C : Neben den angeführten Hauptsignalen, deren Lage sich nur unwesentlich (maximal 0.2 ppm) ändert, treten in geringer Intensität die Signale eines Nebenkonglomerats auf (starre Krone):

$\delta = 137.0$ (C-3 oder C-4), 135.0 (C-4 oder C-3), 55.4, 54.3, 52.0 (C-1(6,8,10))⁺, 9.4 (C-7 oder C-11), 8.6 (C-11 oder C-7).

IR (Film, NaCl): 3085, 3050, 3010 (C-H), 1665 (C=C), 1440, 1395, 1361, 1345, 1307, 1250, 1205, 1152, 1120, 1104, 1073, 1048, 1030 (C-O), 939, 875, 795, 785, 720, 685 cm^{-1} (Abb. 33).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2)

Ber. C 62.32 H 6.54

Gef. C 61.88 H 6.66

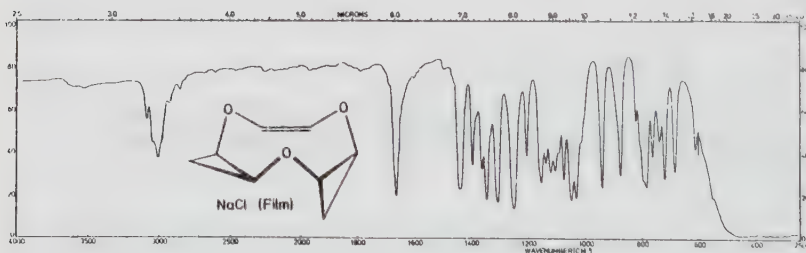


Abb. 33: IR-Spektrum von 27

⁺Ein Signal verschwindet durch Überlappung.

all exo-2,6,10-Trioxa-tetracyclo [9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}] dodecan
(Trisaddukt 28)

Fraktion 5: Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine kristalline Masse zurück, die aus einem Gemisch der Trisaddukte 28 und 29 besteht. Die Auftrennung erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie (Apiezon präp., 178°C, 150 ml He/min). Das Trisaddukt 28 besitzt unter diesen Bedingungen eine Retentionszeit von 21 min und fällt in farblosen, leicht sublimierbaren Kristallen an.

Schmp. 212-213°C (geschlossenes Rohr)

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): τ = 6.59-6.93 (m, 1(3,5,7,9,11)-H),
8.93-9.26 (m, 4a(4s,8a,8s,12a,12s)-H) (Abb. 6).

¹H-NMR (C₆D₆, 360 MHz): τ = 7.22 (dd, 1(3,5,7,9,11)-H),
8.97 (dt, 4a(8a,12a)-H), 9.37 (dt, 4s(8s,12s)-H)
(Abb. 9).

J_{3,4a} = J_{5,4a} = 4,6 Hz, J_{3,4s} = J_{5,4s} = 8.1 Hz

J_{4a,4s} = 7.5 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz): δ = 57.8 (C-1(3,5,7,9,11)), 9.7
(C-4(8,12)).

IR (KBr): 2995 (C-H), 1432, 1380, 1350, 1231, 1211, 1160,
1128, 1076, 1055, 1032 (C-O), 880, 813, 783, 681
cm⁻¹ (Abb. 34).

MS (70 eV): m/e = 168 (M⁺)

C ₉ H ₁₂ O ₃	(168.2)	Ber.	C	64.27	H	7.19
		Gef.	C	64.11	H	7.39

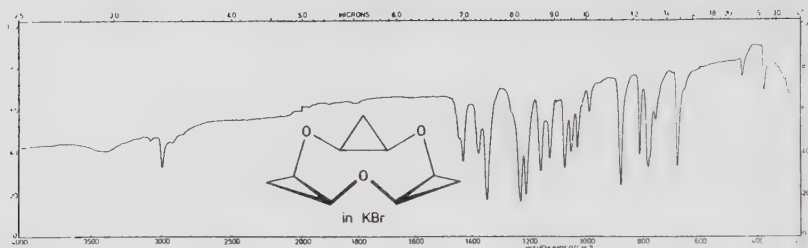


Abb. 34: IR-Spektrum von 28

exo,exo,endo-2,6,10-Trioxa-tetracyclo [9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}]
dodecan (Trisaddukt 29)

Das Trisaddukt 29 besitzt unter den Bedingungen der gas-chromatographischen Trennung (s. S. 119) eine Retentionszeit von 26 min und fällt in farblosen Kristallen an.

Schmp. 113-114°C (geschlossenes Rohr)

¹H-NMR (C₆D₆, 60 MHz): τ = 6.60-6.85 (m, 1(11)-H), 7.26-7.50 (m, 3(5,7,9)-H), 8.37-8.53 (m, 12a-H), 8.95-9.95 (m, 4a(4s,8a,8s,12s)-H) (Abb. 7).

¹H-NMR (C₆D₆, 360 MHz): τ = 6.72 (dd, 1(11)-H), 7.40 (dd, 3(5,7,9)-H), 8.45 (dt, 12a-H), 9.03 (dt, 4a(8a)-H), 9.43 (dt, 4s(8s)-H), 9.75 (dt, 12s-H) (Abb. 10).

$J_{1,12a} = J_{11,12a} = 4.0 \text{ Hz}$, $J_{1,12s} = J_{11,12s} = 8.2 \text{ Hz}$,

$J_{12a,12s} = 8.2 \text{ Hz}$, $J_{3,4a} = J_{5,4a} = 4.5 \text{ Hz}$,

$J_{3,4s} = J_{5,4s} = 8.0 \text{ Hz}$, $J_{4a,4s} = 7.5 \text{ Hz}$

¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz): δ = 57.0 (C-3(9) oder C-5(7)), 55.4 (C-1(11)), 55.3 (C-5(7) oder C-3(9)), 8.9 (C-4(8)), 8.8 (C-12).

IR (KBr): 3020, 3010 (C-H), 1440, 1432, 1346, 1250, 1233, 1200, 1150, 1124, 1067, 1038 (C-O), 989, 886, 821, 783, 767, 679, 595 cm^{-1} (Abb. 35).

MS (70 eV): $m/e = 168$ (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$	(168,2)	Ber. C	64,27	H	7,19
		Gef. C	64,39	H	7,34

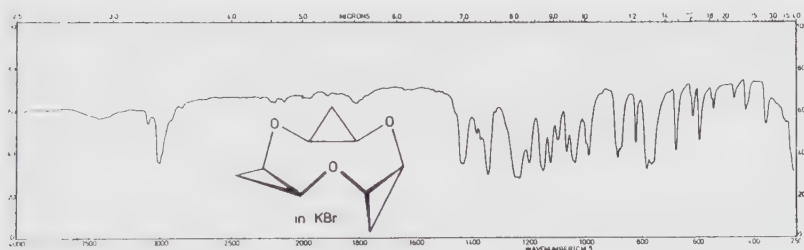


Abb. 35: IR-Spektrum von 29

10-Oxa-bicyclo [7,1,0] deca-3,6-dien (Monoepoxid 45)

240 mg (2 mmol) Cyclonona-1,4,7-trien 13 und 398 mg (2 mmol) 85 proz. m-Chlorperbenzoesäure werden 14 h bei Raumtemp. in 20 ml CH_2Cl_2 magnetisch gerührt. Die ausgefallene m-Chlorbenzoesäure wird abgesaugt und 2 mal mit je 20 ml kaltem CH_2Cl_2 gewaschen. Die organische Phase wird 3 mal mit je 50 ml einer gesättigten wäßr. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, die etwas Natriumsulfit enthält. Nach Trocknung über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein farbloses, im Kühlschrank kristallisierendes Öl. Die Abtrennung von Verunreinigungen gelingt durch präp. DC an Kieselgel mit CH_2Cl_2 ($R_F = 0.5$). Nach Umkristallisation aus Pentan erhält man 210 mg (80%) farblose Nadeln.

Schmp. 48-49°C

Lit: 49°C (72)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 180 MHz): $\tau = 4,10$ (mc, 4(6)-H), 4.42 (mc, 3(7)-H), 6.69 (mc, 5i-H), 7.03 (mc, 1(9)-H), 7.30-7.54 (m, 2i(2a,8i,8a)-H), 7.63 (mc, 5a-H) (Abb. 11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): $\delta = 133.4$ (C-3(7) oder C-4(6)), 124.2 (C-4(6) oder C-3(7)), 56.6 (C-1(9)), 26.1 (C-5), 25.7 (C-2(8)).

IR (KBr): 3020, 2990, 2920, 2860 (C-H), 1640 (C=C), 1475, 1430, 1265, 1178, 1108, 995, 960, 922, 876, 805, 791 (Epoxid), 727, 696 cm^{-1} (Abb. 36).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2)

Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 79.23 H 8.81

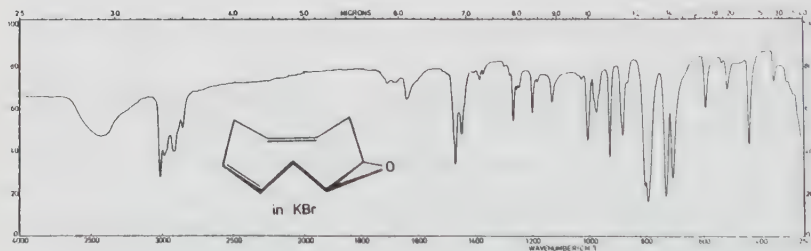


Abb. 36: IR-Spektrum von 45

7,11-Dioxa-tricyclo[8,1,0,0^{6,8}] undec-3-en (Diepoxid 46)

240 mg (2 mmol) Cyclonona-1,4,7-trien 13 und 995 mg (5 mmol) 85 proz. m-Chlorperbenzoesäure in 20 ml CH_2Cl_2 werden 14 h bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie beim Monoepoxid 45 (s. S. 121). Das anfallende kristalline Rohprodukt enthält ca. 20% Trieepoxid 47, die

Abtrennung des Diepoxids 46 gelingt durch Sublimation bei $80^{\circ}\text{C}/15$ Torr. Nach Umkristallisation aus Äther/ CH_2Cl_2 4:1 erhält man 198 mg (73%) farblose Nadeln.

Schmp. $80-81^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 180 MHz): $\tau = 4.28$ (mc, 3(4)-H), 6.92-7.10 (m, 1(6,8,10)-H), 7.28 (dt, 9a-H), 7.45 (ddd, 2a(5a)-H), 8.03 (mc, 2i(5i)-H), 8.74 (mc, 9i-H) (Abb. 12).

$J_{1,2a} = J_{6,5a} = 3$ Hz, $J_{2i,2a} = J_{5i,5a} = 13$ Hz,

$J_{2a,3} = J_{5a,4} = 3$ Hz, $J_{8,9a} = J_{10,9a} = 4$ Hz,

$J_{9i,9a} = 13$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): $\delta = 127.8$ (C-3(4)), 56.0 (C-1(6) oder C-8(10)), 53.0 (C-8(10) oder C-1(6)), 26.6 (C-9), 26.3 (C-2(5)).

IR (KBr): 3050, 3025, 3000, 2980, 2910, 2870 (C-H), 1480, 1443, 1375, 1242, 1202, 1131, 1028, 995, 972, 948, 920, 816, 790, 780 (Epoxid), 708 cm^{-1} (Abb. 37).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	(152.2)	Ber. C	71.02	H	7.95
		Gef. C	70.90	H	7.97

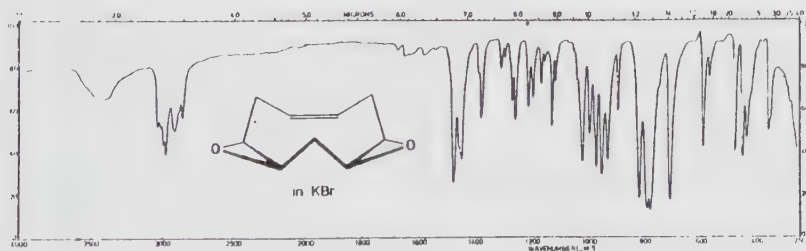


Abb. 37: IR-Spektrum von 46

4,8,12-Trioxa-tetracyclo[9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}] dodecan
(Trieoxid 47)

360 mg (3 mmol) Cyclonona-1,4,7-trien 13 und 2.39 g (12 mmol) 85 proz. m-Chlorperbenzoesäure in 30 ml CH₂Cl₂ werden 2 h bei 0°C und anschließend weitere 12 h bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie beim Monoepoxid 45 (s. S. 121). Aus dem Rohprodukt gewinnt man durch Umkristallisation aus Äther/CH₂Cl₂ 4:1 410 mg (82%) farblose Kristalle.

Schmp. 234-235°C (geschlossenes Rohr)

¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): τ = 7.00-7.23 (m, 1(3,5,7,9,11)-H),
7.47 (mc, 2a(6a,10a)-H, 9.18 (2i(6i,10i)-H)
(Abb. 13).

¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz): δ = 53.1 (C-1(3,5,7,9,11)),
26.8 (C-2,6,10).

IR (KBr): 3010, 2990, 2950, 2930 (C-H), 1475, 1457, 1438,
1261, 1195, 1156, 1107, 1050, 996, 950, 903, 812,
788, 764 cm⁻¹ (Abb. 38).

C₉H₁₂O₃ (168.2)

Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.40 H 7.08

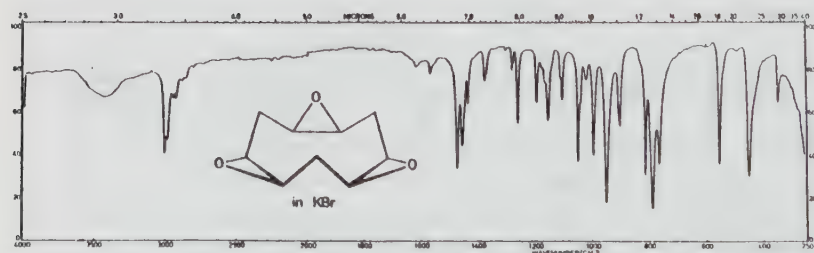


Abb. 38: IR-Spektrum von 47

Versuche zur Synthese eines 4,8,12-Triaza-tetracyclo

[9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}] dodecans 53

672 mg (4 mmol) Triepoxid 47 werden in 50 ml Äthylenglykolmonomethyläther gelöst und nach Zusatz von 1.3 g (20 mmol) Natriumazid und 4.0 g (20 mmol) $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach ist laut DC-Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr festzustellen. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird 5 mal mit je 50 ml Essigsäureäthylester extrahiert, die vereinigten Extrakte 2 mal mit je 100 ml einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende zähe Öl wird in 20 ml abs. Pyridin gelöst und mit 3.8 g (20 mmol) Tosylchlorid versetzt. Nach 14 d bei Raumtemp. werden unter Kühlung 5 ml Wasser zugegeben, der Ansatz anschließend auf 400 ml 10 proz. H_2SO_4 gegossen und dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen, man erhält 500 mg eines gelblichen Öls, das laut $^1\text{H-NMR}$ und DC aus mehreren Komponenten besteht. Chromatographisch ließ sich daraus kein Produkt mit der Struktur eines Triazidotritosylats 59 abtrennen.

672 mg (4 mmol) Triepoxid 47 und 1.3 g (20 mmol) Natriumazid werden in 20 ml DMSO nach Zusatz von 2 Tropfen konz. H_2SO_4 24 h auf 100°C erhitzt. Danach ist laut DC der größte Teil des Ausgangsprodukts noch vorhanden. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140°C sind keine definierten Produkte mehr nachzuweisen.

endo,exo,exo-12-Oxa-4,8-dithia-tetracyclo [9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}]
dodecan 61

336 mg (2 mmol) Triepoxid 47 und 608 mg (8 mmol) Thioharnstoff werden in 50 ml 50 proz. wäbr. Methanol gelöst und

nach Zugabe von 500 mg konz. H_2SO_4 10 d bei Raumtemp. stehen-
gelassen. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf 10 ml
eingeengt, wobei eventuell ausgefallenes Isothiouroniumsalz
wieder in Lösung geht, mit 50 ml Wasser versetzt und mit
 Na_2CO_3 bis auf pH 8 gebracht. Die entstehende milchige
Suspension wird 2 mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die
organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel
abgezogen. Nach Umkristallisation des Rückstands aus Pentan/
 CH_2Cl_2 3:1 erhält man 100 mg (25%) farblose Nadeln.

Schmp. 158-159°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 180 MHz, FT-Technik): τ = 6.69-6.98 (m,
1(3,5,7,9,11)-H), 7.00-7.14 (m, 6a-H), 7.25-7.41
(m, 2a(10a)-H), 8.50-8.70 (m, 2i(10i)-H), 8.75-
8.95 (m, 6i-H) (Abb. 15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): δ = 53.4 (C-1(11)), 39.1 (C-3(9)
oder C-5(7)), 37.0 (C-5(7) oder C-3(9)), 32.3
(C-6), 26.7 (C-2(10)).

IR (KBr): 2990, 2960 (C-H), 1470, 1392, 1270, 1247, 1190,
1135, 1005, 982, 955, 927, 839, 616, 602 (Epi-
sulfid) cm^{-1} (Abb. 39).

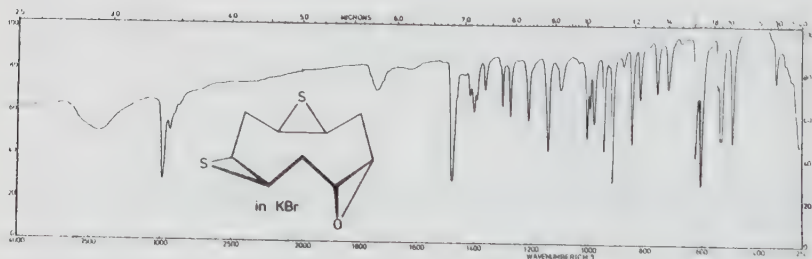


Abb. 39: IR-Spektrum von 61

$C_9H_{12}OS_2$	(200.3)	Ber. C	53.96	H	6.04	S	32.01
		Gef. C	53.80	H	6.27	S	31.87

4,8,12-Trithia-tetracyclo [9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}] dodecan
(Trisulfid 56)

100 mg (0.5 mmol) Dithiiran 61 und 228 mg (3 mmol) Thioharnstoff werden in 20 ml 50 proz. wäbr. Methanol gelöst und nach Zugabe von 200 mg konz. H_2SO_4 10 d bei Raumtemp. stehen gelassen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie beim Dithiiran 61 (s. S. 126). Das Rohprodukt wird mit CH_2Cl_2 über Kieselgel (20 g) filtriert, nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus CCl_4 umkristallisiert. Man erhält 90 mg (83%) farblose Kristalle.

Schmp. 186-187°C (geschlossenes Rohr)

1H -NMR ($CDCl_3$, 180 MHz, FT-Technik): τ = 6.83-7.04 (m, 1(3,5,7,9,11,2a,6a,10a)-H), 8.80 (mc, 2i(6i,10i)-H).

1H -NMR (Pyridin- d_5 , 180 MHz, FT-Technik): τ = 6.79 (mc, 1(3,5,7,9,11)-H), 7.12 (breites d, 2a(6a,10a)-H), 8.65 (mc, 2i(6i,10i)-H) (Abb. 16).

IR (KBr): 2990, 2960, 2930, 2910 (C-H), 1445, 1440, 1123, 979, 936, 605 (Episulfid) cm^{-1} (Abb. 40).

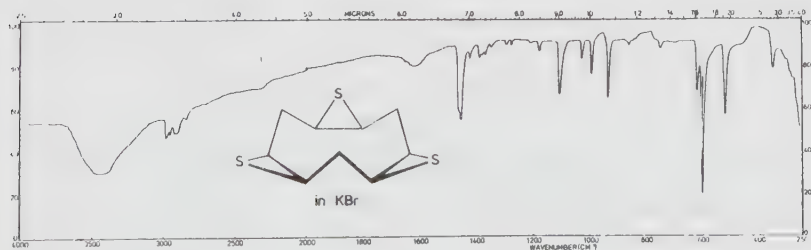


Abb. 40: IR-Spektrum von 56

MS (70 eV): m/e = 216 (M^+)

$C_9H_{12}S_3$	(216.4)	Ber.	C	49.96	H	5.59	S	44.45
		Gef.	C	50.18	H	5.56	S	44.25

Thermolyse des Triepoxids 47

Die Thermolyse wird in einem mit Quarzfüllkörpern gefüllten, von außen beheizbaren Quarzrohr durchgeführt. Das Triepoxid 47 (336 mg, 2 mmol) wird im vorderen Teil des Rohres verteilt und dieses zur Entfernung von Sauerstoffspuren mehrfach mit Reinststickstoff belüftet und mit der Ölpumpe (ca. 0.05 Torr) evakuiert. Anschließend wird auf 400°C aufgeheizt und mit einem vor dem Quarzrohr befindlichen Nadelventil der Stickstoffstrom so eingestellt, daß im Reaktionsraum ein Druck von 1.0-1.5 Torr herrscht. Das Triepoxid 47 wird mit der Sparflamme des Bunsenbrenners in die Heizzone sublimiert, die Verweilzeit beträgt unter diesen Bedingungen ca. 1 sec, das Thermolysat wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen.

Das Thermolysat wird zur Abtrennung von polymerem Material mit CH_2Cl_2 über Kieselgel (20 g) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 320 mg (95%) farblose Kristalle, die laut gaschromatographischer Analyse praktisch aus reinem Ausgangsprodukt bestehen. Unter den Bedingungen der GC (SE 30 präp., 150°C, 150 ml He/min) besitzen das Triepoxid 47 sowie die Isomeren 28 und 29 die folgenden Retentionszeiten:

Triepoxid <u>47</u>	11.5 min
all exo-Trisaddukt <u>28</u>	5.5 min
exo,exo,endo-Trisaddukt <u>29</u>	7.0 min

Eine Thermolyse bei 600°C ergab 50% Polymere neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt.

Thermolyse des all exo-Trisaddukts 28

50 mg (0.3 mmol) all exo-Trisaddukt 28 werden bei 450°C (Verweilzeit ca. 1 sec) unter den Bedingungen thermolysiert, wie sie schon für das Triepoxid 47 beschrieben wurden (s. S. 128). Neben etwa 30% polymerem Material gewinnt man 35 mg der Ausgangsverbindung unverändert zurück. Laut GC werden die Isomeren 29 und 47 nicht gebildet.

Thermolyse des exo,exo,endo-Trisaddukts 29

168 mg (1 mmol) exo,exo,endo-Trisaddukt 29⁺ werden bei 450°C unter den üblichen Bedingungen (s. S. 128, Verweilzeit ca. 1 sec) thermolysiert. Nach Abtrennung des polymeren Anteils (ca. 20%) durch Filtration des Thermolysats über Kieselgel (20 g) mit CH₂Cl₂ erhält man 135 mg kristallines Material, das laut GC etwa 90% Ausgangsprodukt 29 enthält. Daneben sind mindestens fünf Produkte mit kürzeren Retentionszeiten entstanden, davon eines mit identischer Retentionszeit wie das all exo-Trisaddukt 28. Diese Fraktion wurde gesondert aufgefangen (farblose Kristalle, 1.5 mg (ca. 1%)), aufgrund der identischen physikalischen Daten (GC, DC, Schmp., IR) handelt es sich um das all exo-Trisaddukt 29. Das Triepoxid 47 wird nicht gebildet.

Folgende Variationen der Thermolysebedingungen erbrachten keine Änderungen in der Zusammensetzung des niedermolekularen Anteils im Thermolysat:

- a) bei 600°C: etwa 80% Polymere;
- b) bei 450°C, Quarzfüllkörper mit metallischem Silber beschichtet: etwa 20% Polymere;
- c) bei 450°C, Verweilzeit ca. 10 sec (Benzol als Elutionsmittel, absteigendes Pyrolyserohr): ca. 50% Polymere.

⁺Das eingesetzte Produkt war durch zweimalige präp. GC gereinigt worden und enthielt laut GC kein all exo-Trisaddukt 28 mehr.

10,10-Dichloro-2,5,8-trioxa-bicyclo [7,1,0] deca-3,6-dien
(Monoaddukt 92)

1.26 g (10 mmol) Trioxacyclononatrien 12 und 50 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von 1.79 g (15 mmol) Chloroform und 20 ml 50 proz. Natriumhydroxid wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml Wasser gegossen und 4 mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende braune Öl über Kieselgel (30 g) filtriert. Man erhält ein schwach gelb gefärbtes Öl, das bei -15°C kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser 2:1 erhält man 1.61 g (77%) farblose Nadeln. Die Substanz ist bei -15°C stabil, bei Raumtemp. tritt langsame Zersetzung ein.

Schmp. $39-40^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 60 MHz): $\tau = 4.12$ (AB, 3(7)-H oder 4(6)-H),
4.20 (AB, 4(6)-H oder 3(7)-H), 5.96 (s, 1(9)-H).
 $J_{\text{AB}} = 3.5 \text{ Hz}$ (Abb. 17).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 25 MHz): $\delta = 135.6$ (C-3(7) oder C-4(6)),
131.4 (C-4(6) oder C-3(7)), 63.0 (C-1(9)), 59.0
(C-10).

Das Spektrum ist bis -75°C temperaturunabhängig.

IR (KBr): 3095, 3060, 3010 (C-H), 1660 (C=C), 1290, 1165,
1132, 1070 (C-O), 937, 859, 775, 750 cm^{-1} (Abb. 41).

MS (70 eV): $m/e = 208$ (M^+ , 4%), 173 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 8%), 115 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$	(209.0)	Ber.	C	40.22	H	2.89
		Gef.	C	40.45	H	3.11

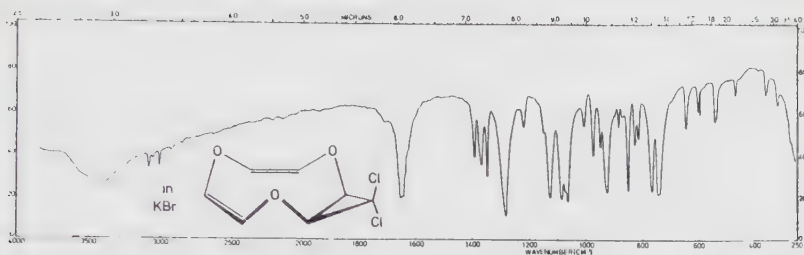


Abb. 41: IR-Spektrum von 92

10,10-Dibromo-2,5,8-trioxa-bicyclo [7,1,0] deca-3,6-dien
(Monoaddukt 93)

630 mg (5 mmol) Trioxacyclononatrien 12 und 50 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von 1,9 g (7,5 mmol) Bromoform und 20 ml 50 proz. Natriumhydroxid wird 20 h bei 0°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml Eiswasser gegossen und 4 mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und überschüssiges Bromoform bei 0°C und 0,05 Torr entfernt. Die Reinigung des zurückbleibenden gelbbraunen Öls erfolgt durch präp. DC an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 1:3, $R_F = 0,70$). Man erhält 1,81 g (61%) eines farblosen, zur Polymerisation neigenden Öls, das im Kühlschrank fest wird.

Schmp. $26-27^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 60 MHz): $\tau = 3,96$ (AB, 3(7)-H oder 4(6)-H),
4,08 (AB, 4(6)-H oder 3(7)-H), 5,83 (s, 1(9)-H),
 $J_{AB} = 3,5$ Hz (Abb. 18).

IR (CCl_4): 3060 (C-H), 1650 (C=C), 1378, 1355, 1300, 1130, 1090, 1075 (C-O), 932 cm^{-1} (Abb. 42).

$C_7H_6O_3Br_2$ (297.9)

Ber. C 28.22 H 2.03

Gef. C 28.83 H 2.04

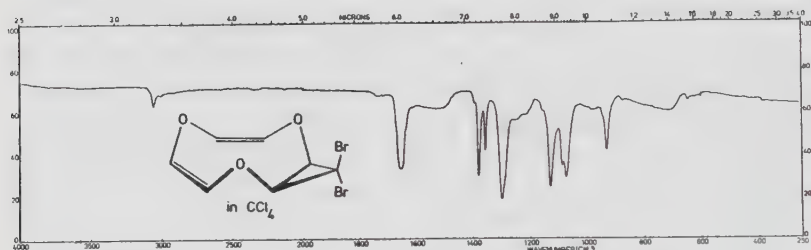


Abb. 42: IR-Spektrum von 93

4,4,11,11-Tetrachloro-2,6,9-trioxa-tricyclo [8,1,0,0^{3,5}]
undec-7-en (Bisaddukt 100)

1.26 g (10 mmol) Trioxacyclononatrien 12 und 50 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid werden in 20 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 20 ml 50 proz. Natriumhydroxid wird 2 h bei 0°C und weitere 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml Wasser gegossen und 4 mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende bräunliche Öl mit CH_2Cl_2 über Kieselgel (30 g) filtriert. Das nur noch schwach gelb gefärbte Öl wird bei -15°C fest, nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser 2:1 erhält man 2.16 g (74%) farblose Nadeln. Die Substanz kann bei -15°C unbegrenzt gelagert werden, bei Raumtemp. tritt langsame Zersetzung ein.

Schmp. 98-99°C

1H -NMR (CCl_4 , 60 MHz): τ = 3.85 (s, 7(8)-H), 6.00 (AB, 1(3)-H oder 5(10)-H), 6.40 (AB, 5(10)-H oder 1(3)-H),
 J_{AB} = 6.0 Hz (Abb. 19).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25 MHz): δ = 135.9 (C-7(8)), 67.1 (C-1(3) oder C-5(10)), 61.7 (C-5(10) oder C-1(3)), 57.1 (C-4(11)).

IR (KBr): 3020, 3010 (C-H), 1653 (C=C), 1360, 1350, 1282, 1135, 1080, 1060 (C-O), 976, 872, 842, 755, 730, 639 cm^{-1} (Abb. 43).

MS (70 eV): m/e = 290 (M^+).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_4$	(291.9)	Ber. C	32.91	H	2.07
		Gef. C	32.78	H	2.25

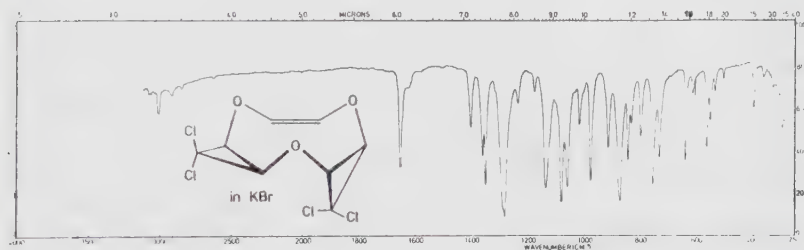


Abb. 43: IR-Spektrum von 100

Versuch zur Darstellung eines Trisaddukts 102 mit Dichlor- carben

290 mg (1 mmol) des Bisaddukts 100 werden in 10 ml Chloroform gelöst und nach Zugabe von 50 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid und 10 ml 50 proz. Natriumhydroxid unter starkem Rühren 24 h rückfließend erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (s. S. 130) werden 200 mg (69%) Ausgangsmaterial isoliert, das ^1H -NMR-Spektrum zeigt keinerlei Hinweise auf die Bildung eines Trisaddukts 102.

Versuch zur Darstellung eines Bisaddukts 103 mit Dibromcarben

126 mg (1 mmol) Trioxacyclononatrien 12 werden in 10 ml Bromoform gelöst und nach Zugabe von 50 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid und 10 ml 50 proz. Natriumhydroxid 24 h bei 0°C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung (s. S. 131, überschüss. Bromoform wird an der Ölpumpe bei 0°C/0,05 Torr entfernt) können nur in Chloroform schwerlösliche Verharzungsprodukte isoliert werden, die weder das Ausgangsprodukt 12 noch das Monoaddukt 93 enthalten.

5-Formyl-6-(1',2'-dichlorvinyl)-p-dioxen 107

209 mg (1 mmol) Dichlorcarbenaddukt 92 werden in 10 ml abs. CH_3CN 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der braune Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und das CH_2Cl_2 abgezogen. Man erhält 178 mg (85%) des Aldehyds 107 als durch Verunreinigungen gelb gefärbtes Öl, durch eine schnelle Kugelrohrdestillation (100°C Badtemperatur, 12 Torr) gewinnt man eine NMR-reine Probe, was allerdings wegen der Polymerisationsneigung der Substanz mit Verlusten verbunden ist.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 60 MHz): $\tau = 0.44$ (m, $\underline{\text{CHO}}$), 3.28 (d, 2'-H), 3.74 ($\underline{\text{AB}}$, 2-H oder 3-H), 3.81 (3-H oder 2-H), 5.05-5.23 (m, 5(6)-H) (Abb. 20).
 $J_{2',6} = 1.7$ Hz, $J_{\text{AB}} = 3.0$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 25 MHz): $\delta = 196.6$ ($\underline{\text{CHO}}$, $^1J_{\text{CH}} = 181$ Hz), 127.9 (C-2 oder C-3, $^1J_{\text{CH}} = 198$ Hz), 127.2 (C-3 oder C-2, $^1J_{\text{CH}} = 198$ Hz), 120.0 (C-2', $^1J_{\text{CH}} = 201$ Hz), 78.6 (C-5, $^1J_{\text{CH}} = 154$ Hz, $^2J_{\text{C},\underline{\text{CHO}}} = 28$ Hz), 75.7 (C-6, $^1J_{\text{CH}} = 154$ Hz).

Das Signal für C-1' ist nicht eindeutig zu identifizieren.

IR (Film, NaCl): 3085, 2950, 2920 (C-H), 1732 (C=O), 1650 (C=C), 1262, 1125, 1070 (C-O), 918, 871, 810, 736 cm^{-1} (Abb. 44).

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Semicarbazon hergestellt.

Schmp. 137-138 $^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_2$	(266.1)	Ber. C	36.11	H	3.41	N	15.79
		Gef. C	36.22	H	3.45	N	15.90

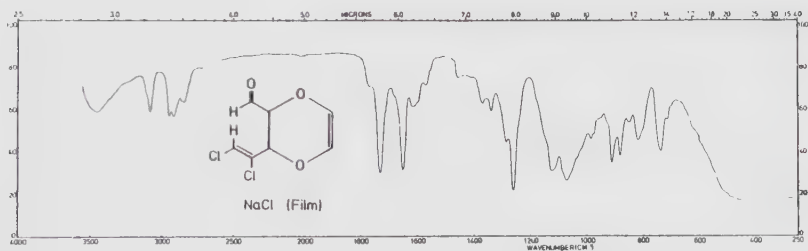


Abb. 44: IR-Spektrum von 107

Solvolyse von 92 in Äthanol

105 mg (0.5 mmol) Dichlorcarbenaddukt 92 und 170 mg Silbernitrat (1 mmol) werden in 10 ml abs. Äthanol 3 h unter Rückfluß erhitzt, dabei tritt nur sehr schwache Trübung der Lösung auf. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 30 ml Wasser aufgenommen und 3 mal mit je 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet und das CH_2Cl_2 abgezogen. Der Rückstand besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zu ca. 50% aus 107 neben mehreren nicht identifizierten, Äthylgruppen enthaltenden Nebenprodukten. Wegen der hohen Polymerisationsneigung der Produkte läßt sich das Gemisch chromatographisch nicht auftrennen.

5-Formyl-6-(1',2'-Dibromvinyl)-p-dioxen (cis- und trans-Isomere 108 a und 108 b)

298 mg (1 mmol) Dibromcarbenaddukt 93 werden in 10 ml abs. CH_3CN 2 h auf 60°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei 0°C wird der Rückstand mit kaltem CCl_4 aufgenommen, von unlöslichem, polymerem Material abfiltriert und das Lösungsmittel bei 0°C abgezogen. Man erhält 225 mg (75%) des Aldehyds 108 als durch Verunreinigungen braun gefärbtes Öl. Da die Verbindung in Substanz auch bei tiefen Temperaturen sehr schnell verharzt und ein Derivat (Semicarbazon, Phenylhydrazon) nicht darzustellen war, wurde auf eine weitergehende Charakterisierung verzichtet.

Für die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums wurden 150 mg Dibromcarbenaddukt 93 in 0.5 ml CD_3CN 2 h auf 60°C erwärmt und die resultierende dunkelbraune Lösung direkt gemessen.

^1H -NMR (CD_3CN , 180 MHz, FT-Technik): $\tau = 0.47$ (m, CHO), 2.83 (d, 2'-H), 3.77 (AB, 2-H oder 3-H), 3.85 (AB, 3-H oder 2-H), 5.10-5.20 (m, 5(6)-H), cis-Isomer 108 a, 75% laut Integration.

$J_{2',6} = 1.5 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 3.5 \text{ Hz}$, $J_{5,6} = 3.5 \text{ Hz}$.

$\tau = 0.38$ (m, CHO), 2.98 (d, 2'-H), 4.84 (dd, 6-H), 5.20 (breites d, 5-H), trans-Isomer 108 b, 25% laut Integration.

$J_{2',6} = 1.4 \text{ Hz}$, $J_{5,6} = 3.0 \text{ Hz}$ (Abb. 21).

Das AB-System von 2-H bzw. 3-H von 108 b wird durch das entsprechende Signal des Isomeren 108 a überlagert.

3-Formyl-4-(1',2'-dichlorvinyl)-7,7-dichlor-2,5-dioxabicyclo [4,1,0] heptan 122

292 mg (1 mmol) Bisdichlorcarbenaddukt 100 werden in 20 ml abs. Toluol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der braune, ölige Rückstand mit CCl_4 aufgenommen, von unlöslichem, polymerem Material abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält 261 mg (89%) des Aldehyds 122 als schwach gelbes Öl. Die Substanz neigt zur Polymerisation und ist gegenüber Säuren und Basen instabil.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\tau = 0.32$ (dd, $\underline{\text{CHO}}$), 3.42 (d, 2'-H), 5.50 (ddd, 4-H), 5.82 (dd, 3-H), 6.07 ($\underline{\text{AB}}$, 1-H oder 6-H), 6.20 ($\underline{\text{AB}}$, 6-H oder 1-H) (Abb. 22).

$J_{\underline{\text{CHO}},3} = 2.0 \text{ Hz}$, $J_{\underline{\text{CHO}},4} = 1.0 \text{ Hz}$, $J_{2',4} = 1.6 \text{ Hz}$,
 $J_{3,4} = 5.5 \text{ Hz}$, $J_{\underline{\text{AB}}} = 5.3 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 25 MHz): $\delta = 197.9$ ($\underline{\text{CHO}}$), 121.2 (C-2'), 76.6 (C-3), 74.5 (C-4), 58.8 (C-1 oder C-6), 57.9 (C-6 oder C-1).

Die Signale für C-1' und C-7 sind wegen zu geringer Intensität nicht eindeutig zuzuordnen.

IR (Film, NaCl): 3080, 2920 (C-H), 1732 (C=O), 1610 (C=C), 1230, 1125, 912, 883, 794, 760 cm^{-1} (Abb. 45).

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Semicarbazon dargestellt.

Schmp. $131-132^\circ\text{C}$

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$	(349.0)	Ber. C	30.97	H	2.60	N	12.04
		Gef. C	30.73	H	2.70	N	11.90

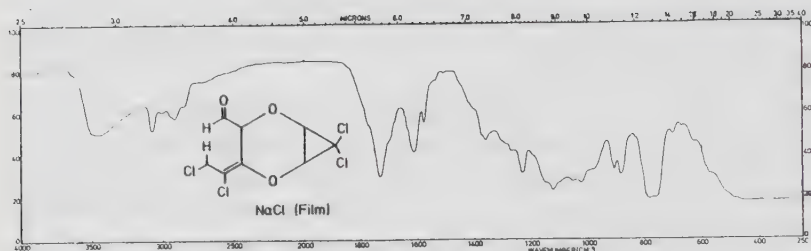


Abb. 45: IR-Spektrum von 122

Thermolyse von 100 in Acetonitril

292 mg (1 mmol) Bisdichlorcarbenaddukt 100 werden in 20 ml Acetonitril 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse neben ca. 50% des Cope-Umlagerungsprodukts 122 noch mehrere nicht identifizierte Produkte enthält. Wegen der Empfindlichkeit der Produkte ließ sich das Gemisch chromatographisch nicht auftrennen.

10-Chloro-2,5,8-trioxabicyclo[7,1,0] deca-3,6-dien 127

418 mg (2 mmol) Dichlorcarbenaddukt 92 und 1.16 g (4 mmol) Tri-*n*-butyl-zinnhydrid werden in 30 ml abs. Benzol gelöst. Nach Zugabe von 10 mg Azobisisobutyronitril wird 6 h unter Rückfluß in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, danach ist laut DC-Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr festzustellen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das zurückbleibende Öl mit 100 ml CCl_4 an Kieselgel (30 g/1.5 cm) chromatographiert. Dabei wird der größte Teil der Zinnverbindungen abgetrennt, durch Nachwaschen mit 100 ml CH_2Cl_2 erhält man das Reduktionsprodukt 127 mit geringen Verunreinigungen. Analysenreine Substanz erhält man durch präp. DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 1:1) an Kieselgel, die Zone mit $R_f = 0.60$ ergibt

220 mg (62%) farblose Kristalle, die Verbindung ist bei -15°C stabil, bei Raumtemp. tritt langsame Zersetzung ein.

Schmp. $72-73^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 60 MHz): $\tau = 3.92$ ($\underline{\text{AB}}$, 3(7)-H oder 4(6)-H),
 4.05 ($\underline{\text{AB}}$, 4(6)-H oder 3(7)-H), 6.28 ($\underline{\text{A}_2\text{B}}$, 1(9)-H),
 6.67 ($\underline{\text{A}_2\text{B}}$, 10-H) (Abb. 23).

$J_{\text{AB}} = 3.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{A}_2\text{B}} = 7.0 \text{ Hz}$

IR (KBr): 3080, 3040, 3020, 2920 (C-H), 1655 (C=C), 1390,
 1363, 1297, 1254, 1211, 1114, 1095, 1088, 1060
 (C-O), 983, 930, 894, 840, 790, 762, 689 cm^{-1}
 (Abb. 46).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ (174.6) Ber. C 48.16 H 4.04
 Gef. C 48.13 H 4.19

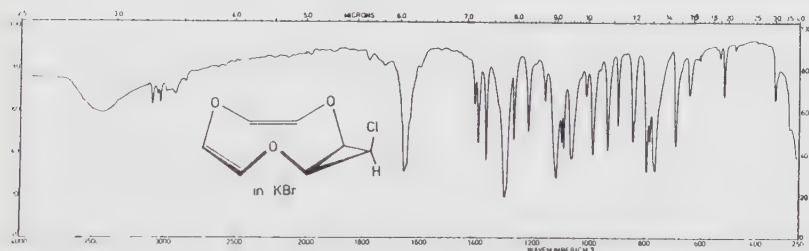


Abb. 46: IR-Spektrum von 127

Reduktion des Dibromcarbenaddukts 93

298 mg (1 mmol) Dibromcarbenaddukt 93 werden in 10 ml abs. Benzol gelöst und mit 1.16 g (4 mmol) Tri-n-butyl-zinnhydrid versetzt. Nach 12 stünd. Rühren bei Raumtemp. ist laut DC

kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Das Benzol wird abgezogen und das zurückbleibende Öl zur Abtrennung der Zinnverbindungen mit 100 ml CCl_4 an Kieselgel (30 g/1,5 cm) chromatographiert. Anschließend wird mit 100 ml CH_2Cl_2 eluiert und das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Öl zur Reinigung nochmals mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 1:1 an Kieselgel chromatographiert. Die Fraktion mit $R_F = 0.55$ erwies sich in allen physikalischen Daten als identisch mit dem Monoaddukt 25 (vgl. S. 115).

Thermolyse von 127

175 mg (1 mmol) des Reduktionsprodukts 127 werden in 50 ml abs. CH_3CN unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich braun, laut DC-Kontrolle ist nach dieser Zeit kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein in organischen Solvenzien schwerlösliches, dunkelbraunes Harz zurück, das keine definierten Produkte enthält.

exo,exo,endo-4,4,8,8-Tetrachloro-2,6,10-trioxa-tetracyclo [9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}] dodecan 131

280 mg (2 mmol) Monoaddukt 25 werden in 10 ml Chloroform gelöst und nach Zugabe von 50 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid und 10 ml 50 proz. Natriumhydroxid 24 h bei 0°C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung (s. S. 130) erhält man ein gelbes Öl, das nach Behandlung mit Aktivkohle in Methanol fast farblos wird. Dieses wird in wenig CH_2Cl_2 aufgelöst und mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt, bei -15°C erhält man 367 mg (60%) farblose Kristalle, die im Kühlschrank gelagert werden müssen.

Schmp. $96-97^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\tau = 5.85\text{--}6.38$ (m, 1(3,5,7,9,11)-H),
8.27 (mc, 12a-H), 8.99 (mc, 12s-H) (Abb. 24).

IR (KBr): 3030, 3010 (C-H), 1340, 1274, 1245, 1214, 1168,
1140 (C-O), 897, 861 cm^{-1} (Abb. 47).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_4$	(306.0)	Ber. C	35.33	H	2.64
		Gef. C	35.17	H	2.84

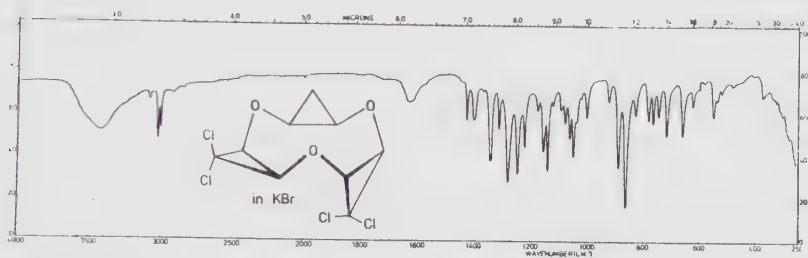


Abb. 47: IR-Spektrum von 131

Thermolyse von 131 (NMR-Versuch)

153 mg (0.5 mmol) des Hexahomobenzols 131 werden in 0.5 ml CDCl_3 gelöst und im NMR-Röhrchen 2 h auf 50°C erwärmt. Danach ist kein Ausgangsprodukt mehr festzustellen, es entsteht ein sehr komplexes Gemisch, die extreme Empfindlichkeit der Produkte verhindert eine Auftrennung. Schon nach Abziehen des Lösungsmittels tritt rasche Verharzung ein.

exo,exo,endo-4,4-Dichloro-2,6,10-trioxa-tetracyclo
 $[9,1,0,0^{3,5},0^{7,9}]$ dodecan 132

308 mg (2 mmol) exo,endo-Bisaddukt 27 werden mit Dichlorcarben nach der Makosza-Methode umgesetzt (Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie bei 131, s. S. 140). Man erhält

255 mg (65%) farblose Kristalle, die bei -15°C stabil sind, sich jedoch bei Raumtemp. allmählich gelb färben.

Schmp. $86-87^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\tau = 6.08$ (m, 1(3,5,7,9,11)-H),
8.25 (mc, 12a-H), 8.79-9.30 (m, 8a(8s,12s)-H)
(Abb. 25).

IR (KBr): 3010 (C-H), 1426, 1360, 1345, 1243, 1223, 1201,
1156, 1140, 1049 (C-O), 900, 872, 818, 800, 783,
760, 695, 602 cm^{-1} (Abb. 48).

Auf eine Analyse mußte wegen der Instabilität der Substanz verzichtet werden.

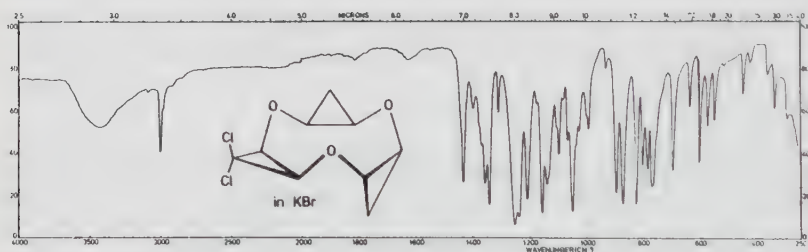


Abb. 48: IR-Spektrum von 132

4,5-Dichloro-2,6,10-trioxa-tricyclo [9,1,0,0^{7,9}] dodec-3-en
(Thermolyse von 132, NMR-Versuch)

120 mg (0.5 mmol) des Hexahomobenzols 132 werden in 0.5 ml CDCl_3 gelöst und im NMR-Röhrchen 2 h auf 50°C erwärmt. Danach ist die schon bei Raumtemp. stattfindende Isomerisierung beendet. Neben dem NMR-Spektrum konnten keine weiteren analytischen Daten gewonnen werden, schon nach Abziehen des Lösungsmittels tritt rasche Polymerisation des resultierenden Öls ein.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): τ = 3.20 (s, 3-H oder 5-H), 3.52 (s, 5-H oder 3-H), 6.05-6.71 (m, 1(7,9,11)-H), 8.50-9.27 (m, 8a(8s,12a,12s)-H) (Abb. 26).

trans-3,6-Dicarbomethoxy-tetracyclo[6,1,0,0^{2,4},0^{5,7}] nonan
(trans-Trishomobenzol 185)

Die Cyclopropanierung des Bishomobenzols 179 erfolgt nach der Gaspar-Roth-Methode, zur Erzeugung des Diazomethans werden insgesamt 10.3 g (100 mmol) N-Nitroso-N-methylharnstoff verwendet (Reaktionsbedingungen s. S. 113 f.). Im Reaktionsgefäß befindet sich eine Lösung von 444 mg (2 mmol) cis-Bis- σ -homobenzol 179 in 5 ml abs. Tetrahydrofuran, in denen eine Spatelspitze Kupfer (I)-chlorid suspendiert ist. Im Laufe der Reaktion färbt sich die Suspension dunkel, Lösungsmittelverluste werden ausgeglichen. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Abtrennung der Kupfersalze mit CH_2Cl_2 über Kieselgel (20 g) filtriert, nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen kristallinen Rückstand, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse neben Ausgangsmaterial 179 und anderen, nicht identifizierten Produkten ca. 50% des trans-Trishomobenzols 185 enthält.

Zur Auftrennung wird das Gemisch in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und nach Zugabe von 398 mg (2 mmol) 85 proz. m-Chlorperbenzoesäure 14 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 ml CH_2Cl_2 wird 2 mal mit je 50 ml einer gesättigten wäßr. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, die etwas Natriumsulfit enthält, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der kristalline Rückstand wird mit CH_2Cl_2 an Kieselgel (100 g/1.5 cm) fraktionierend chromatographiert. Die erste Fraktion enthält 212 mg (45%) trans-Trishomobenzol 185, anschließend werden verschiedene Epoxidierungsprodukte eluiert.

Schmp. $100-101^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 180 MHz): $\tau = 6.35$ (s, CO_2CH_3), 8.18 (mc, 4(5)-H), 8.50 (mc, 2(7)-H), 8.72 (mc, 3(6)-H), 9.02 (mc, 1(8)-H), 9.28 (mc, 9s-H), 9.90 (mc, 9a-H) (Abb. 27).

$$J_{1,9s} = J_{8,9s} = 8.0 \text{ Hz}, J_{1,2} = J_{7,8} \approx 1.0 \text{ Hz}.$$

Die Kopplungskonstanten und die Zuordnung der Signale beruhen auf Doppelresonanzexperimenten (s. Abb. 28).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): $\delta = 173.1$ ($\text{C}=\text{O}$), 51.7 (CO_2CH_3), 26.0, 19.4, 19.1 (C-2(3,4,5,6,7)), 10.8 (C-9), 9.82 (C-1(8)).

IR (KBr): 3000, 2960 (C-H), 1720 (C=O), 1442, 1310, 1296, 1203, 1180, 1170 (C-O), 1022, 875, 818 cm^{-1} (Abb. 49).

MS (70 eV): 236 (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$	(236.3)	Ber. C	66.08	H	6.80
		Gef. C	66.18	H	6.77

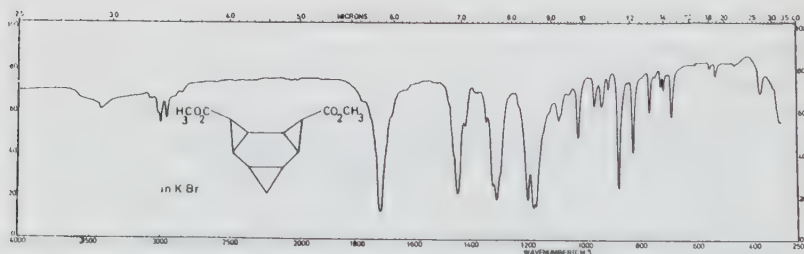


Abb. 49: IR-Spektrum von 185

Untersuchung auf cis-3,6-Dicarbomethoxy-tetracyclo

[6,1,0,0^{2,4},0^{5,7}] nonan (cis-Tris- σ -homobenzol 189)

Die nach der Säulenchromatographie (s. S. 143) erhaltene erste Fraktion ist laut ¹H-NMR-Analyse rein, der Anteil des eventuell vorhandenen cis-Tris- σ -homobenzols 189 muß also unter 3% liegen. Eine qualitative GC-Analyse (SE 30 1%, 160°C, 150 ml He/min) zeigt neben dem Hauptprodukt trans-Tris- σ -homobenzol 185 das Vorliegen von ca. 1% eines Nebenprodukts bei erheblich kürzerer Retentionszeit. Diese Fraktion wurde daraufhin einer kombinierten GC/MS-Analyse unterworfen, neben dem Hauptprodukt lassen sich vier weitere Fraktionen mit der korrekten Massenzahl des Molekülkions ($m/e = 237$ (MH^+)) identifizieren, die in Tabelle 6 aufgeführt sind.

Fraktion	Ret.zeit	Fragmente
11	640 sec	$m/e = 237$ (MH^+ , 72.7%), 205 ($MH^+ - CH_3OH$, 100%), 177 ($-CO$, 67.5%), 145 ($-CH_3OH$, 19.5%). trans-Tris- σ -homobenzol <u>185</u>
10	633 sec	$m/e = 237$ (MH^+ , 16.9%), 205 ($MH^+ - CH_3OH$, 100%), 177 ($-CO$, 14.3%), 145 ($-CH_3OH$, 17.5%).
9	605 sec	$m/e = 237$ (MH^+ , 20.8%), 205 ($MH^+ - CH_3OH$, 100%), 177 ($-CO$, 49.4%).
7	570 sec	$m/e = 237$ (MH^+ , 8.4%), 205 ($MH^+ - CH_3OH$, 100%), 177 ($-CO$, 61.7%).
6	565 sec	$m/e = 237$ (MH^+ , 19.5%), 205 ($MH^+ - CH_3OH$, 100%), 177 ($-CO$, 33.8%).

Tab. 6: Ergebnisse der GC/MS-Analyse der Cyclopropanierungsprodukte von 179 (Fraktionen mit $MH^+ = 237$)

Thermolyse des trans-Tris- σ -homobenzols 185 in der Gasphase

Die Thermolyse wurde unter den üblichen Bedingungen (Verweilzeit ca. 1 sec, Stickstoffstrom, vgl. S. 128) im Quarzrohr durchgeführt. Bei einem Ansatz von 118 mg (0.5 mmol) des trans-Tris- σ -homobenzols 185 konnten bei 450°C 70 mg (60%) des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden, ^1H -NMR-spektroskopisch ließen sich keine anderen definierten Produkte, insbesondere keine olefinischen nachweisen.

Eine Thermolyse bei 600°C unter sonst gleichen Bedingungen führte zu einer fast vollständigen Zersetzung des trans-Tris- σ -homobenzols 185.

5. Literaturverzeichnis

- 1 a S. WINSTEIN, J. Am. Chem. Soc. 81, 6524 (1959).
b S. WINSTEIN, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21, S. 5 (1967).
c S. WINSTEIN, Quart. Rev. 23, 141 (1969).
- 2 a D. LLOYD und D. R. MARSHALL, Angew. Chem. 84, 447 (1972).
b R. BRESLOW, Acc. Chem. Res. 6, 393 (1973).
c F. SONDHEIMER, Chimia 28, 163 (1974)
und dort jeweils zit. Lit.
- 3 R. C. HADDON, V. R. HADDON und L. M. JACKMAN, Fortschr.
Chem. Forsch. 16, 103 (1970) und dort zit. Lit.
- 4 G. A. OLAH, J. S. STARAL und G. LIANG, J. Am. Chem. Soc.
96, 6233 (1974).
- 5 a M. BROOHHART, A. DIAZ und S. WINSTEIN, *ibid.* 88, 3135
(1966).
b H. G. RICHEY, Jr. und R. K. LUSTGARTEN, *ibid.* 88, 3136
(1966).
- 6 a S. WINSTEIN, J. SONNENBERG und L. de VRIES, *ibid.* 81,
6523 (1959).
b S. WINSTEIN und J. SONNENBERG, *ibid.* 83, 3235, 3244 (1961).
c S. WINSTEIN, E. C. FRIEDRICH, R. BAKER und Y. LIN,
Tetrahedron Suppl. 8, 621 (1966).
- 7 a J. M. BROWN und J. L. OCCOLOWITZ, J.C.S. Chem. Comm.
1965, 376.
b S. WINSTEIN, M. OGILIARUSO, M. SAKAI und J. M. NICHOLSON,
J. Am. Chem. Soc. 89, 3656 (1967).
- 8 J. L. ROSENBERG, J. E. MAHLER und R. PETTIT, *ibid.* 84,
2842 (1962).
- 9 P. AHLBERG, D. I. HARRIS, M. ROBERTS, P. WARNER, P. SLIDL,
M. SAKAI, D. COOK, A. DIAZ, J. P. DIRLAM, H. HAMBERGER
und S. WINSTEIN, *ibid.* 94, 7063 (1972).
- 10 a M. OGILIARUSO, R. RIEKE und S. WINSTEIN, *ibid.* 88, 4731
(1966).
b S. V. LEY und L. A. PAQUETTE, *ibid.* 96, 6670 (1974).
c M. BARFIELD, R. D. BATES, W. A. BEAVERS, I. R. BLACKSBERG,
S. BRENNER, B. I. MAYALL und C. S. McCULLOCH, *ibid.* 97,
900 (1975).

- 11 W. A. BÜLL, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5531.
- 12 Übersichten:
- a P. J. GARRAT und M. V. SARGENT, in "Nonbenzenoid Aromatics", Vol. II, J. P. Snyder (Ed.), Academic Press, New York 1971, S. 208.
- b S. WINSTEIN, in "Carbonium Ions", Vol. III, G. A. Olah und P. v. R. Schleyer (Ed.), Wiley-Interscience, New York 1972, S. 965.
- c P. R. STORY und B. C. CLARK, Jr., *ibid.* S. 1007.
- d P. M. WARNER, in "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry", Vol. II, T. Nozoe et al. (Ed.), Hirokawa Publishing Company, Inc., Tokyo 1977, S. 283.
- 13 a P. BISCHOF, R. GLEITER und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 53, 1425 (1970).
- b J. C. BÜNZLI, D. C. FROST und L. WEILER, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1159.
- c E. HEILBRONNER, R. GLEITER, T. HOSHI und A. de MEIJERE, *Helv. Chim. Acta* 56, 1594 (1973).
- 14 J. AIHARA, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2750 (1976).
- 15 a H. PRINZBACH, M. KLAUS und W. MEYER, *Angew. Chem.* 81, 902 (1969).
- b H. PRINZBACH und D. STUSCHE, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971).
- c H. PRINZBACH und D. STUSCHE, *Angew. Chem.* 82, 836 (1970).
- 16 a G. MAIER, *ibid.* 79, 446 (1967) (Übersicht).
- b R. HOFFMANN, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907.
- c H. GÜNTHER, *ibid.* 1970, 5173.
- d H. DÜRR und H. KOBER, *Chem. Ber.* 106, 1565 (1973).
- e H. GÜNTHER, W. PETERS und R. WEHNER, *ibid.* 106, 3683 (1973).
- f F.-G. KLÄRNER, *Tetrahedron Lett.* 1974, 19.
- g R. WEHNER und H. GÜNTHER, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 923 (1975).
- 17 a E. VOGEL und H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* 79, 429 (1967).
- b L. A. PAQUETTE, in "Nonbenzenoid Aromatics", Vol I, J. P. Snyder (Ed.), Academic Press, New York 1969, S. 249.

- 17 c H. GÜNTHER und G. JIKELI, Chem. Ber. 106, 1863 (1973).
- 18 a W.-D. STÖHRER, *ibid.* 106, 970 (1973).
- b H. GÜNTHER, J. B. PAWLICZEK, B. D. TUNGGAL, H. PRINZBACH und R. H. LEVIN, *ibid.* 106, 984 (1973) und dort zit. Lit.
- c H. PRINZBACH, H. BABSCH, H. FRITZ und P. HUG, Tetra-
hedron Lett. 1977, 1355.
- 19 H.-J. ALTENBERG und E. VOGEL, Angew. Chem. 84, 985 (1972).
- 20 G. KAUPP und K. RÜSCH, *ibid.* 88, 185 (1976).
- 21 D. STUSCHE, M. BREUNINGER und H. PRINZBACH, Helv. Chim.
Acta 55, 2359 (1972).
- 22 H. PRINZBACH, M. BREUNINGER, B. GALLENKAMP, R.
SCHWESINGER und D. HUNKLER, Angew. Chem. 87, 350 (1975).
- 23 E. VOGEL, E. SCHMIDBAUER und H.-J. ALTENBACH, *ibid.* 86,
818 (1974).
- 24 Übersicht: Nachr. Chem. Techn. 20, 188 (1972).
- 25 a E. VOGEL, H.-J. ALTENBACH und C.-D. SOMMERFELD, Angew.
Chem. 84, 986 (1972).
- b R. SCHWESINGER und H. PRINZBACH, *ibid.* 84, 990 (1972).
- 26 S. KAGABU und H. PRINZBACH, *ibid.* 87, 248 (1975).
- 27 a R. SCHWESINGER und H. PRINZBACH, *ibid.* 85, 1107 (1973).
- b H. PRINZBACH, R. SCHWESINGER, M. BREUNINGER, B.
GALLENKAMP und D. HUNKLER, *ibid.* 87, 349 (1974).
- 28 a H. PRINZBACH, D. STUSCHE, M. BREUNINGER und J. MARKERT,
Chem. Ber. 109, 2823 (1976).
- b H. PRINZBACH, D. STUSCHE, J. MARKERT und H.-H. LIMBACH,
ibid. 109, 3505 (1976).
- c E. VOGEL, H.-J. ALTENBACH und E. SCHMIDBAUER, Angew.
Chem. 85, 862 (1973).
- 29 a H. PRINZBACH, S. KAGABU und H. FRITZ, *ibid.* 86, 522 (1974).
- b H. PRINZBACH, R. KELLER und R. SCHWESINGER, *ibid.* 87,
627 (1975).
- c H. PRINZBACH, C. KAISER und H. FRITZ, *ibid.* 87, 249 (1975).
- 30 a R. SCHWESINGER und H. PRINZBACH, *ibid.* 87, 625 (1975).
- b H. PRINZBACH, R. KELLER und R. SCHWESINGER, *ibid.* 87,
626 (1975).

- 31 R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *ibid.* 81, 797 (1969).
- 32 K. FUKUI, *Acc. Chem. Res.* 4, 57 (1971).
- 33 a M. G. EVANS, *Trans. Faraday Soc.* 35, 824 (1939).
b M. J. S. DEWAR, *Tetrahedron Suppl.* 8, 75 (1966).
- 34 a H. C. BROWN, *Chem. Brit.* 1966, 199.
b H. C. BROWN, *Chem. Eng. News* 45, 86 (1967).
- 35 a M. J. GOLDSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6357 (1967).
b H. J. DAUBEN, Jr., J. D. WILSON und J. L. LAITY, in
"Nonbenzenoid Aromatics", Vol. II, J. P. Snyder (Ed.),
Academic Press, New York 1971, S. 167.
c W. J. HEHRE, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5807 (1973).
d W. J. HEHRE, *ibid.* 96, 5207 (1974).
- 36 R. C. HADDON, *ibid.* 97, 3608 (1975).
- 37 W. C. JORGENSEN, *ibid.* 98, 6784 (1976).
- 38 D. E. PENNY, *J.C.S. Perkin II* 1976, 36.
- 39 K. G. UNTCH, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 345 (1963).
- 40 S. J. WILT und M. A. EL-SAYED, *ibid.* 88, 2911 (1966).
- 41 J. DALE, *Tetrahedron* 30, 1683 (1974).
- 42 T. SATO, T. AKIMA und K. UNO, *J.C.S. Perkin I*, 895 (1973).
- 43 M. BREUNINGER, *Dissertation Freiburg* 1977.
- 44 F. EFFENBERGER, *Angew. Chem.* 81, 374 (1969) und dort
zit. Lit.
- 45 K. HATADA, M. TAKESHITA und H. YUKI, *Tetrahedron Lett.*
1968, 4621.
- 46 K. HATADA, K. NAGATA und H. YUKI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*
43, 3195 (1970).
- 47 a J. K. WILLIAMS, D. W. WILEY und B. S. MCKUSICK,
J. Am. Chem. Soc. 84, 2210, 2216 (1962).
b S. PROSKOW, H. E. SIMMONS und T. L. CLAIRNS, *ibid.* 85,
2341 (1963) und 88, 5254 (1966).
c I. KARLE, J. FLIPPEN, R. HUISGEN und R. SCHUG, *J. Am.*
Chem. Soc. 97, 5285 (1975) und dort zit. Lit.
- 48 a R. HUISGEN, L. FEILER und G. BINSCH, *Angew. Chem.* 76,
892 (1964).
b G. BINSCH, L. FEILER und R. HUISGEN, *Tetrahedron Lett.*
1968, 4497.

- 48 c W. T. BRADY und H. R. O'NEAL, J. Org. Chem. 32, 612 (1967).
- 49 a T. W. DOYLE, Can. J. Chem. 48, 1629 (1970).
b S. S. HALL und A. J. DUGGAN, J. Org. Chem. 39, 3432 (1974).
- 50 a H. M. ROSENBERG und P. SERVE, *ibid.* 33, 1653 (1968).
b R. P. GANDHI und V. K. CHADHA, Indian J. Chem. 6, 402 (1968).
- 51 L. FRIEDMAN, R. J. OSIEWICZ und P. Q. RABIDEAU, Tetrahedron Lett. 1968, 5735 und dort zit. Lit.
- 52 a E. WINTERFELDT, Angew. Chem. 79, 389 (1967) (Übersicht).
b T. D. DOYLE, Can. J. Chem. 48, 1633 (1970).
c J. FICINI, J. BESSEYRE und C. BARBARA, Tetrahedron Lett. 1975, 3151.
- 53 C. D. HURD und R. D. KIMBROUGH, Jr., J. Am. Chem. Soc. 82, 1373 (1960).
- 54 W. SEPPELT, Diplomarbeit Freiburg 1975
- 55 G. KAUPP und M. STARK, Angew. Chem. 89, 555 (1977).
- 56 a W. E. BACHMANN und N. C. DENO, J. Am. Chem. Soc. 71, 3062 (1949).
b J. SAUER und H. WIEST, Angew. Chem. 74, 353 (1962).
c J. SAUER, *ibid.* 79, 76 (1967).
- 57 a H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 80, 5323 (1958).
b H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, *ibid.* 81, 4256 (1959).
- 58 R. SCHEFFOLD und U. MICHEL, Angew. Chem. 84, 160 (1972).
- 59 E. PRETSCH, T. CLERK, J. SEIBL und W. SIMON, in "Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin 1976.
- 60 W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, Tetrahedron 19, 715 (1963).
- 61 R. A. MOSS, in "Carbenes", Vol I, M. Jones, Jr. und R. A. Moss (Ed.), Wiley-Interscience Publication, New York 1973, S. 153.
- 62 W. KIRMSE und K. PÖHLMANN, Chem. Ber. 100, 3564 (1967).

- 63 D. BOSSE und A. de MEIJERE, *Tetrahedron Lett.* 1975, 871.
- 64 C. C. PRICE, *Acc. Chem. Res.* 7 294 (1974).
- 65 C. D. POULTER, R. S. BOIKESS, J. I. BRAUMAN und S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2291 (1972).
- 66 K. G. UNTCH und R. J. KURLAND, *ibid.* 85, 346 (1963).
- 67 G. BORGES, J. DALE, F. A. L. ANET und J. KRANE, *J.C.S. Chem. Commun.* 1974, 243.
- 68 F. A. L. ANET und J. J. WAGNER, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5266 (1971).
- 69 Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band IV/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl. 1971, S. 115.
- 70 a M. A. BATTISTE und M. E. BRENNAN, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5857.
- b J. HAYWOOD-FARMER, R. E. PINCOCK und J. I. WELLS, *Tetrahedron* 22, 2007 (1966).
- 71 a P. RADLICK und S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 344 (1963).
- b W. R. ROTH, *Liebigs Ann. Chem.* 671, 10 (1964).
- 72 R. W. THIES, M. GASIC, D. WHALEN, J. B. GRUTZNER, M. SAKAI, B. JOHNSON und S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2262 (1972).
- 73 W. ROTH, W. B. BANG, P. GOEBEL, R. L. SASS, R. B. TURNER und A. P. YÜ, *ibid.* 86, 3178 (1964).
- 74 R. B. JACKSON und W. E. STREIB, *ibid.* 89, 2539 (1967).
- 75 K. G. Untch und R. J. KURLAND, *J. Mol. Spectrosc.* 14, 156 (1964).
- 76 R. S. BOIKESS und S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 343 (1963).
- 77 J. R. LACHER, J. W. POLLACK und J. D. PARK, *J. Chem. Phys.* 20, 1047 (1952).
- 78 a D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN und J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3218 (1963).
- b J. J. BURKE und P. J. LAUTERBUR, *ibid.* 86, 1870 (1964).
- 79 K. B. WIBERG und B. J. NIST, *ibid.* 83, 1226 (1961).

- 80 a F. FORSEN und T. NORIN, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2845.
b K. TORI und K. KITAHANOKI, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 386 (1965) und dort zit. Lit.
- 81 E. LIPPERT und H. PRIGGE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 415 (1963).
- 82 a P. R. JEFFRIES, R. S. ROSICH und D. E. WHITE, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1853.
b K. TORI, T. KOMENO und T. NAKAGAWA, *J. Org. Chem.* 29, 1136 (1964).
- 83 a K. TORI, K. KITAHANOKI, Y. TAKANO, H. TANIDA und T. TSUJI, *Tetrahedron Lett.* 1964, 559 und 1965, 869.
b K. TORI, K. AONO, K. KITAHANOKI, R. MUNEYUKI, Y. TAKANO, H. TANIDA und T. TSUJI, *ibid.* 1966, 2921.
- 84 C. RÜCKER, Diplomarbeit Freiburg 1976.
- 85 P. SCHREINER, *J. Org. Chem.* 30, 7 (1965).
- 86 a W. SEPPELT, Teil der geplanten Dissertation.
b C. KAISER, Teil der geplanten Dissertation.
- 87 R. HUISGEN, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963).
- 88 C. C. CULVENOR, W. DAVIES und W. E. SAVIGE, *J. Chem. Soc.* 1952, 4480.
- 89 F. G. BORDWELL und H. M. ANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4959 (1953).
- 90 a M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.* 30, 11 (1959).
b M. KARPLUS, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2870 (1963).
- 91 L. M. JACKMAN und S. STERNHELL, in "Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry", 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford 1969, S. 99.
- 92 a E. VEDEJS und R. A. SHEPHERD, *J. Org. Chem.* 41, 743 (1976).
b T. MIYASHI, H. KAWAMOTO und T. MUKAI, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4623.
- 93 M. R. DETTY und L. A. PAQUETTE, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 821 (1977).
- 94 W. GRIMME und W. v. E. DOERING, *Chem Ber.* 106, 1765 (1973).

- 95 a W. v. E. DOERING und W. ROTH, *Angew. Chem.* 75, 27 (1963).
b H. GÜNTHER, J. B. PAWLICZEK, J. ULMEN und W. GRIMME, *ibid.* 84, 539 (1972).
- 96 K. HEGER und W. GRIMME, *Angew. Chem.* 88, 62 (1976).
- 97 R. AUMANN, *ibid.* 85, 628 (1973).
- 98 H. PRINZBACH und C. RÜCKER, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4195.
- 99 H. PRINZBACH und C. RÜCKER, *Angew. Chem.* 88, 611 (1976).
- 100 M. R. DETTY und L. A. PAQUETTE, *Tetrahedron Lett.* 1977, 347.
- 101 R. PRAGER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 102 C. L. STEVENS und J. TAZUMA, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 715 (1954) und dort zit. Lit.
- 103 vgl. z.B.:
a F. R. CRUICKSHANK und S. W. BENSON, *ibid.* 91, 1289 (1969).
b J. M. SIMPSON und H. G. RICHEY, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1973, 2545.
c B. K. BANDLISH, A. W. GARNER, M. L. HODGES und J. W. TIMBERLAKE, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5856 (1975).
- 104 a H. E. O'NEAL und S. W. BENSON, *J. Phys. Chem.* 72, 1866 (1968).
b J. A. HORSLEY, Y. JEAN, C. MOSER, L. SALEM, R. M. STEVENS und J. S. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 279 (1972).
- 105 E. W. YANKEE und D. J. CRAM, *ibid.* 92, 6331 (1970).
- 106 L. SALEM und C. ROWLAND, *Angew. Chem.* 84, 86 (1972).
- 107 W. E. FALCONER, T. F. HUNTER und A. F. TROTMAN-DICKENSON, *J. Chem. Soc.* 1961, 609.
- 108 M. J. JORGENSEN, T. J. CLARK und J. CORN, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7020 (1968).
- 109 M. C. FLOWERS und D. E. PENNY, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 469 (1973).
- 110 W. LITKE und U. DRÜCK, *Angew. Chem.* 86, 557 (1974).
- 111 C. RÜCKER, Teil der geplanten Dissertation.
- 112 a M. BROOKHART, M. OGILARUSO und S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1965 (1967).
b G. D. MATEESCU, C. D. NENITZESCU und G. A. OLAH, *ibid.* 90, 6235 (1968).

- 112 c O. L. CHAPMAN und R. A. FUGIEL, J. Am. Chem. Soc. 91, 215 (1969).
- d R. F. CHILDS, M. A. BROWN, F. A. L. ANET und S. WINSTEIN, *ibid.* 94, 2175 (1972).
- e J. GASTEIGER und R. HUISGEN, Tetrahedron Lett. 1972, 3665.
- f M. S. BROOKHART und M. A. M. ATWATER, *ibid.* 1972, 4399.
- g L. A. PAQUETTE, U. JACOBSSON und S. V. LEY, J. Am. Chem. Soc. 98, 152 (1976).
- 113 a P. AHLBERG, D. L. HARRIS und S. WINSTEIN, *ibid.* 92, 2146 (1970).
- b P. AHLBERG, J. B. GRUTZNER, D. L. HARRIS und S. WINSTEIN, *ibid.* 92, 3478 (1970).
- c G. SCHRÖDER, U. PRANGE, N. S. BOWMAN und J. F. M. OTH, Tetrahedron Lett. 1970, 3251.
- d M. ROBERTS, H. HAMBERGER und S. WINSTEIN, J. Am. Chem. Soc. 92, 6346 (1970).
- e G. SCHRÖDER, U. PRANGE, B. PATZE, J. THIO und J. F. M. OTH, Chem. Ber. 104, 3406.
- 114 P. WARNER, D. L. HARRIS, C. H. BRADLEY und S. WINSTEIN, Tetrahedron Lett. 1970, 4013.
- 115 a S. WINSTEIN, H. D. KAESZ, C. G. KREITER und E. C. FRIEDRICH, J. Am. Chem. Soc. 87, 3267 (1965).
- b R. AUMANN und S. WINSTEIN, Tetrahedron Lett. 1970, 903.
- 116 A. DAVISON, W. MCFARLANE, L. PRATT und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1962, 4821.
- 117 L. A. PAQUETTE, M. J. BROADHURST, P. WARNER, G. A. OLAH, und G. LIANG, J. Am. Chem. Soc. 95, 3387 (1973).
- 118 H. PRINZBACH, W. SEPPELT und H. FRITZ, Angew. Chem. 89, 174 (1977).
- 119 H. A. CORVER und R. F. CHILDS, J. Am. Chem. Soc. 94, 6201 (1972).
- 120 R. W. THIES, M. SAKAI, D. WHALEN und S. WINSTEIN, *ibid.* 94, 2270 (1972).
- 121 W. v. E. DOERING und A. K. HOFFMANN, *ibid.* 76, 6162 (1954).

- 122 a. D. SEYFERTH, J. M. BURLITCH, R. J. MINASZ, J. Y.-P. MUI, H. D. SIMMONS, Jr., A. J. H. TRIBER und S. R. DOWD, J. Am. Chem. Soc. 87, 4259 (1965).
b D. SEYFERTH und J. M. BURLITCH, J. Organomet. Chem. 4, 127 (1965).
c D. SEYFERTH und C. K. HAAS, J. Org. Chem. 40, 1620 (1975).
- 123 a M. MAKOSZA und M. WAWRZYNIEWICZ, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.
b M. MAKOSZA und M. FEDORYNSKI, Synth. Commun. 3, 305 (1973).
- 124 Übersichten:
E. V. DEHMLow, Angew. Chem. 86, 187 (1974) und *ibid.* 89, 521 (1977).
- 125 a M. MAKOSZA, A. KACPROWICZ und M. FEDORYNSKI, Tetrahedron Lett. 1975, 2119.
b E. V. DEHMLow und M. LISSEL, *ibid.* 1976, 1783.
- 126 a P. S. SKELL und A. Y. GARNER, J. Am. Chem. Soc. 78, 5430 (1956).
b W. v. E. DOERING und W. A. HENDERSON, *ibid.* 80, 5274 (1958).
- 127 a R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *ibid.* 87, 395 (1965).
b H. C. LONGUET-HIGGINS und E. W. ABRAHAMSON, *ibid.* 87, 2046 (1965).
c C. H. DePUY, L. G. SCHNACK, J. W. HAUSSER und W. WIEDEMANN, *ibid.* 87, 4006 (1965).
d C. H. DePUY, L. G. SCHNACK und J. W. HAUSSER, *ibid.* 88, 3343 (1966).
- 128 a U. SCHÖLLKOPF, K. FELLENERGER, M. PATSCH, P. v. R. SCHLEYER, T. SU und G. W. van DINE, Tetrahedron Lett. 1967, 3639.
b U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 80, 603 (1968).
- 129 C. B. REESE und A. SHAW, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 271.
- 130 D. SCHWEIKERT, Diplomarbeit Freiburg 1975.
- 131 E. WINTERFELDT, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 75 (1971).
- 132 a G. WILKE, Angew. Chem. 75, 10 (1963).
b R. RIENÄCKER und N. BALCIOGLU, Liebigs Ann. Chem. 1975, 650.

- 132 c R. ROSSI und R. GIORGI, Tetrahedron Lett. 1976, 1721.
- 133 a P. HEIMBACH, Angew. Chem. 76, 859 (1964).
b P. HEIMBACH und G. WILKE, Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969).
c W. BRENNER und H. HEIMBACH, *ibid.* 1975, 660.
- 134 J. G. TRAYNHAM und H. H. HSIEH, Tetrahedron Lett. 1969, 3905.
- 135 Für eine Diskussion der Zwischenstufen und der Stereochemie bei der Solvolyse von Dibromobicyclo [n,1,0] alkanen siehe z.B.:
a C. B. REESE und A. SHAW, J.C.S. Perkin I, 2422 (1975).
b H. J. J. LOOZEN, J. W. de HAAN und H. M. BUCK, J. Org. Chem. 42, 418 (1977).
- 136 R. H. LARKIN und R. C. LORD, J. Am. Chem. Soc. 95, 5129 (1973).
- 137 a W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, Tetrahedron 18, 67 (1962).
b W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, Angew. Chem. 75, 27 (1963).
- 138 a C. ALTONA, C. ROMERS und E. HAVINGA, Tetrahedron Lett. 1959, No. 10, S. 16
b D. JUNG, Chem. Ber. 99, 566 (1966).
- 139 C. ALTONA und C. ROMERS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 1080 (1963).
- 140 C. H. DePUY und F. W. BREITBEIL, J. Am. Chem. Soc. 85, 2176 (1963).
- 141 C. KAISER, A. BURGER, L. ZIRNGIBL, C. S. DAVIS und C. L. ZIRKLE, J. Org. Chem. 27, 768 (1962).
- 142 a C. L. BUMGARDNER und J. P. FREEMAN, Tetrahedron Lett. 1964, 737.
b M. S. SILVER, P. R. SHAFER, J. E. NORDLAND R, C. RÜCHARD und J. D. ROBERTS, J. Am. Chem. Soc. 82, 2646 (1960).
- 143 a R. W. TAFT, R. H. MARTIN und F. W. LAMPE, *ibid.* 87, 2490 (1965).
b R. H. MARTIN, F. W. LAMPE und R. W. TAFT, *ibid.* 88, 1353 (1966).

- 144 a S. M. McELVAIN und P. L. WEYNA, J. Am. Chem. Soc. 81, 2579 (1959).
b M. F. DULL und P. G. ABEND, *ibid.* 81, 2588 (1959).
c L. SKATTEBØL, J. Org. Chem. 31, 1554 (1966).
d F. NERDEL, J. BUDDRUS, W. BRODOWSKI, P. HENTSCHEL, D. KLAMANN und P. WEYERSTAHL, Liebigs Ann. Chem. 710, 36 (1967).
e L. SKATTEBØL, J. Org. Chem. 35, 3200 (1970).
f R. W. HOFFMANN, U. BRESSEL und G. MÜHL, Chem. Ber. 105, 2104 (1972).
- 145 W. P. MEYER und J. C. MARTIN, J. Am. Chem. Soc. 98, 1231 (1976).
- 146 H. G. KUIVILA, Synthesis 1970, 499.
- 147 Für die Analyse von A_2B -Spektren siehe:
H. GÜNTHER, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 165 f.
- 148 T. ANDO, H. HOSAKA, H. YAMANAKA und W. FUNASAKA, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 2013 (1969).
- 149 S. MASAMUNE, M. SAKAI, A. V. KEMP-JONES und T. NAKASHIMA, Can. J. Chem. 52, 855 (1974).
- 150 S. MASAMUNE, M. SAKAI und A. V. KEMP-JONES, *ibid.* 52, 858 (1974).
- 151 R. M. COATES und E. R. FRETZ, J. Am. Chem. Soc. 97, 2538 (1975).
- 152 P. K. FREEMAN und T. H. HARDY, Tetrahedron Lett. 1971, 3939.
- 153 H. J. J. LOOZEN, W. A. CASTENMILLER, E. J. M. BUTER, und H. M. BUCK, J. Org. Chem. 41, 2965 (1976).
- 154 R. W. THIES, P.-K. HONG, R. BUSWELL und J. L. BOOP, *ibid.* 40, 585 (1975).
- 155 P. HILDENBRAND, G. SCHRÖDER und J. F. M. OTH, Tetrahedron Lett. 1976, 2001.
- 156 a L. A. PAQUETTE, P. B. LAVRIK und R. H. SUMMERVILLE, J. Org. Chem. 42, 2659 (1977).
b L. A. PAQUETTE, Angew. Chem. 90, 114 (1978) (Übersicht).

- 157 L. A. PAQUETTE, M. J. KUKLA, S. V. LEY und S. G. TRAYNOR, J. Am. Chem. Soc. 99, 4756 (1977).
- 158 L. A. PAQUETTE, H. C. BERK, C. R. DEGENHARDT und G. D. EWING, *ibid.* 99, 4764 (1977).
- 159 M. J. GOLDSTEIN und R. HOFFMANN, *ibid.* 93, 6193 (1971).
- 160 M. IYODO und M. NAKAGAWA, Tetrahedron Lett. 1972, 4253, und dort zit. Lit.
- 161 J. F. M. OTH, D. M. SMITH, U. PRANGE und G. SCHRÖDER, Angew. Chem. 85, 352 (1973).
- 162 a G. A. OLAH und J. M. BOLLINGER, J. Am. Chem. Soc. 90, 6082 (1968).
- b P. v. R. SCHLEYER, T. M. SU, M. SAUNDERS und J. C. ROSENFELD, *ibid.* 91, 5174 (1969).
- c J. M. BOLLINGER, J. M. BRINICH und G. A. OLAH, *ibid.* 92, 4025 (1970).
- d G. A. OLAH, P. R. CLIFFORD, Y. HALPERN und R. G. JOHANSON, *ibid.* 93, 4219 (1971).
- 163 H. VOLZ, Universität Karlsruhe.
- 164 F. KLAGES und M. MEURESCH, Chem. Ber. 85, 863 (1952).
- 165 a D. M. BROUWER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 225 (1968).
- b G. A. OLAH und M. CALIN, J. Am. Chem. Soc. 90, 4672 (1968).
- c J. W. LARSEN und P. A. BOUIS, *ibid.* 97, 6094 (1975).
- 166 a M. C. FLOWERS, D. E. PENNY und J.-C. POMMELET, Int. J. Chem. Kinet. 5, 353 (1973).
- b M. C. FLOWERS und D. E. PENNY, *ibid.* 6, 161 (1974).
- c M. C. FLOWERS und D. E. PENNY, J.C.S. Faraday Trans. I 1974, 355.
- 167 a H. KLEIN, W. KURSAWA und W. GRIMME, Angew. Chem. 85, 624 (1973).
- b H. KLEIN und W. GRIMME, *ibid.* 86, 742 (1974).
- c W. H. RASTETTER, J. Am. Chem. Soc. 98, 6350 (1976).
- d D. D. HAAS und W. H. RASTETTER, *ibid.* 98, 6353 (1976).
- 168 Für eine Übersicht über die Aktivierungsparameter von cis-Benzoldiimininen und cis-Benzoltriimininen siehe:
- a M. BREUNINGER, Dissertation Freiburg 1977.
- b B. GALLENKAMP, Dissertation Freiburg 1977.

- 169 H. W. WHITLOCK und P. F. SCHATZ, J. Am. Chem. Soc. 93, 3837 (1971).
- 170 a R. S. H. LIU, Tetrahedron Lett. 1969, 1409.
b H. PRINZBACH, W. EBERBACH und G. PHILIPPOSIAN, Angew. Chem. 80, 910 (1968).
c H. PRINZBACH, H. FRITZ, H. HAGEMANN, D. HUNKLER, S. KAGABU und G. PHILIPPOSIAN, Chem. Ber. 107, 1971 (1974) und dort zit. Lit.
- 171 a A. de MEIJERE, D. KAUFMANN und O. SCHALLNER, Angew. Chem. 83, 404 (1971).
b A. de MEIJERE, D. KAUFMANN und O. SCHALLNER, Tetrahedron Lett. 1973, 553.
- 172 W. SPIELMANN, H.-H. FICK, L.-U. MEYER und A. de MEIJERE, ibid. 1976, 4057.
- 173 R. SCHWESINGER, Diplomarbeit 1971.
- 174 a H. SCHERER, A. HARTMANN, M. REGITZ, B. D. TUNGGAL und H. GÜNTHER, Chem. Ber. 105, 3357 (1972).
b T. GREIBROKK, Acta Chem. Scand. 27, 3207 (1973).
- 175 M. ENGELHARD und W. LÜTTKE, Angew. Chem. 84, 346 (1972).
- 176 H. PRINZBACH und R. SCHWESINGER, ibid. 84, 988 (1972).
- 177 D. L. DALRYMPLE und S. P. B. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 93, 7098 (1971).
- 178 P. BÜHM, Teil der geplanten Dissertation.
- 179 H. VERA, Diplomarbeit 1977.
- 180 C. KABUTO, M. YAGIHARA, T. ASAO und Y. KITAHARA, Angew. Chem. 85, 860 (1973).
- 181 E. D. STEVENS, J. D. KRAMER und L. A. PAQUETTE, J. Org. Chem. 41, 2266 (1976).

6. Anhang: Röntgenstrukturanalyse des Triepoxids 47

Die Struktur von 47 wurde auf der Basis von 688 beobachteten Reflexen mit einem Multan 77-Programm berechnet⁺.

Das Triepoxid 47 liegt in der Raumgruppe Pnma mit vier Molekülen in der Elementarzelle vor (R-Wert: 0,060).

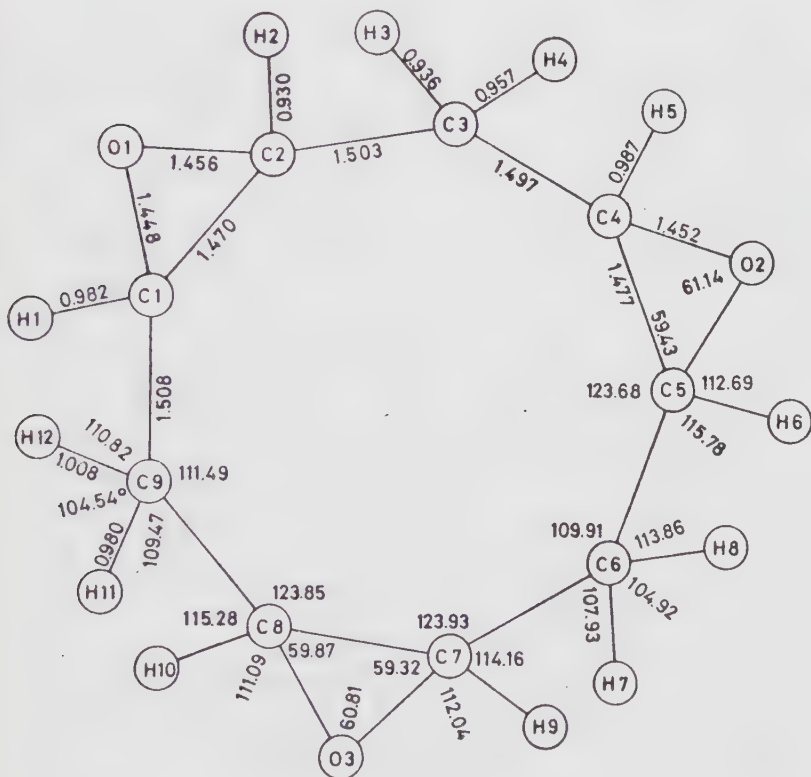


Abb. 50: Bindungsabstände und -winkel von 47

*Herrn Dr. C. KRÜGER, Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim, danke ich für die Messung der Röntgenstrukturdaten. Für die Auswertung der Daten gebührt mein Dank Herrn Dr. W. LITKE und Herrn Dr. U. DRÜCK, Universität Freiburg/Br.

Die Bindungsabstände und -winkel gehen aus Abb. 50 hervor.

Weitere wichtige Daten:

Die C-Atome 1,2,4,5,7,8 liegen in einer Ebene, parallel dazu angeordnet sind die Ebenen durch die C-Atome 3,6,9 und die O-Atome; die maximale Abweichung von der Ebene beträgt 0.01 Å.

Der Abstand der zum Zentrum der Krone weisenden Methylenprotonen 4,8 und 12 beträgt 2.24 Å⁺.

Der Abstand C2-C4 bzw. C5-C7 bzw. C1-C8 beträgt 2.46 Å⁺.

Der Diederwinkel zwischen Epoxidring und der Ebene der sechs C-Atome 1,2,4,5,7,8 beträgt 145°.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die schon aufgrund der NMR-Daten vorgeschlagene Struktur mit exo-Anordnung der drei Oxiranringe. Der Abstand zweier durch eine Methylengruppe überbrückter C-Atome ist mit 2.46 Å identisch mit dem im Cyclonona-1,4,7-trien 13 gefundenen Wert (73). Der Abstand zweier zum Zentrum der Krone weisender Methylenprotonen ist in 47 mit 2.24 Å allerdings um 0.29 Å größer als in 13. Dies ist in erster Linie auf zwei Faktoren zurückzuführen:

1. Der Basisneunring in 47 (Radius: 1.98 Å) ist etwas größer als der in 13 (Radius: 1.93 Å), was auf den im Vergleich zur C=C-Doppelbindung (1.34 Å) größeren C-C-Abstand im Oxiranring (1.47 Å) zurückzuführen ist.

2. Der für 13 angegebene H-H-Abstand ist mit 1.95 Å sicherlich zu klein abgeschätzt, da von einer normalen tetraedrischen Anordnung der Atome in der Methylengruppe ausgegangen wird (73). Die Kompression dieser Protonen bewirkt aber eine deutliche Winkeldeformation in der Methylengruppe, was sich besonders in einer Verringerung des H-C-H-Winkels auf 104.7° ausdrückt.

In jedem Fall sollte dieser Kompressionseffekt auch im ¹H-NMR-Spektrum von 47 wirksam werden, wenn auch vielleicht in etwas geringerem Ausmaß verglichen mit 13.

⁺Diese Werte sind auf C_{3v}-Symmetrie gemittelt.

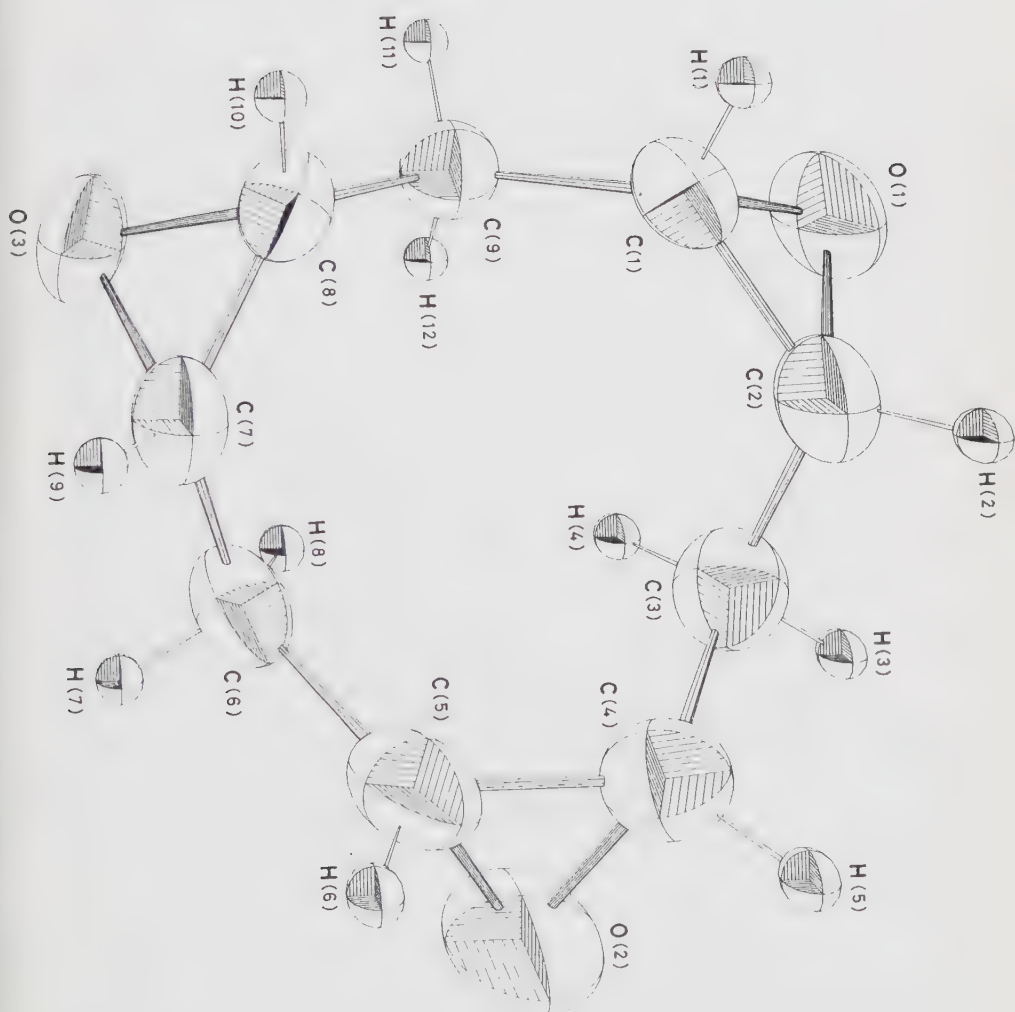


Abb. 51: Räumliche Darstellung von 47 (Computerzeichnung)

LEBENS LAUF

- 29.3.1948 Volker Herbert Wessely, geboren als Sohn des
Chemiearbeiters Josef Wessely und seiner Ehe-
frau Margarete, geborene Enguer, in Schleswig
- 1954-1958 Besuch der Volksschule in Bergisch Neukirchen
- 1958-1966 Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Landrat-Lucas-Gymnasiums in Opladen
- Nov. 1966 Reifeprüfung
- Nov. 1966 Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität
zu Köln
- Apr. 1967-
- Sep. 1968 Wehrdienst bei der Bundeswehr
- Okt. 1968 Wiederaufnahme des Studiums an der Universität
zu Köln
- Dez. 1970 Diplomchemiker-Vorprüfung
- Apr. 1971 Fortsetzung des Chemiestudiums an der Albert-
Ludwigs-Universität in Freiburg im Breisgau
- Jul. 1974 Diplomchemiker-Hauptprüfung
- Aug. 1974- Durchführung der präparativen Arbeiten der vor-
liegenden Dissertation unter der Leitung von
Feb. 1978 Prof. Dr. H. Prinzbach. Während der Disserta-
tionszeit wurde ich als wissenschaftliche Hilfs-
kraft im Praktikum in organischer Chemie für
Lehramtskandidaten eingesetzt.



